ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

95. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

FÜNFUNDNEUNZIGSTER BAND

Mit 317 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1935

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 14. Mai 1935.

Seite

Chr. Füchtbauer und **H.-J. Reimers,** Verbreiterung und Verschiebung der Linien des Cäsiumserienendes durch Krypton. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1935) 1

Rudolf Lindemann, Emissionsspektrographische Aluminiumbestimmung in Aschen biologischer Materialien. (Aus dem Reichsgesundheitsamt, Abt.: Pharmakologie und Physiologie.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1935) 6

J. Engl und **G. Heidtkamp,** Die Temperaturabhängigkeit der Kegeldruckhärte der Metalle. I. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1935) 30

W. Messerschmidt, Ionisationsmessungen zum Zusammenhang zwischen Ultrastrahlung und Nova Herculis. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1935) 42

H. Bondy, G. Johannsen und **K. Popper,** Über die relativen Häufigkeiten der Isotope von Kalium und Rubidium. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1935) 46

A. Jabłoński, Eine Theorie der zeitlichen Abklingung des Leuchtens bei polarisierter Fluoreszenz von Farbstofflösungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1935) 53

Fr. Müller und **W. Dürichen,** Über einen zweistufigen Verstärker für kleine Wechselspannungen mit Diodengleichrichtung im Ausgang. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1935) 66

H. Stegmann, Anregung des Stickstoffkerns zur H-Strahlemission durch Polonium-α-Strahlen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1935) 72

H. Pose, Zahl und Reichweite der durch α-Strahlen aus Aluminium und Stickstoff ausgelösten Kernprotonen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1935) 84

Nils G. Johnson, Über den Einfluß der chemischen Bindung auf das $K\alpha_{1,2}$-Dublett des Siliciums. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1935) 93

H. J. Seemann, Weitere Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit metallischer Mischphasen in tiefer Temperatur (Cu Pt-Legierungen). Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. April 1935) 97

Seite

Josef A. Priebsch, Versuche über die Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung auf dem Hafelekar (2300 m ü. d. M.). Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1935) 102

Artur Erdélyi, Bemerkungen zur Ableitung des Snelliusschen Brechungsgesetzes. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1935) . . . 115

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 4. Juni 1935.

Manne Siegbahn und **T. Magnusson,** Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. IV. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1935) 133

Hermann Rieche, Über die dielektrischen Verluste flüssiger Isolierstoffe. (Mitteilung aus dem Institut für Fernmelde- und Hochfrequenztechnik der Technischen Hochschule Braunschweig.) Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1935) 158

Folke Norling, Über die Bandenspektren der ionisierten Halogenwasserstoffe. I. Bromwasserstoffbanden. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1935) 179

Hans Betz, Das elektrisch erregte Phosphoreszenzleuchten dünner Schichten von Al_2O_3 in Abhängigkeit von Fremdstoffzusätzen. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1935) 189

J. A. M. v. Liempt und **J. A. de Vriend,** Ein neues Verfahren zur Prüfung photographischer Momentverschlüsse. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1935) 198

P. Jordan, Zur Quantenelektrodynamik. I. Eichinvariante Quantelung. (Eingegangen am 27. April 1935) 202

A. Eckardt, R. Gebauer und **H. Rausch von Traubenberg,** Über die bei der Lithiumzertrümmerung durch Protonen auftretende weiche γ-Strahlung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. April 1935) 210

E. Olsson, Das Emissionsspektrum des Te_2. (Eingegangen am 29. April 1935) 215

H. Klarmann, Umwandlung von Aluminium durch Neutronen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1935) 221

K. Vogtherr, Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie III. (Eingegangen am 1. April 1935) 227

Herbert Jehle, Eichinvarianz und Lichtgeschwindigkeit. (Eingegangen am 18. April 1935) 243

Witold Jacyna, Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. V. Kompressibilität des Heliums unterhalb des kritischen Zustandes im Intervall von 4,34° K bis 2,59° K. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. März 1935) 246

Witold Jacyna, Der ψ_0-Wert auf Grund der neuen Zustandsgleichung. (Eingegangen am 18. März 1935) 252

Witold Jacyna, Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. VI. Das kritische Gebiet bei Helium. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1935) 253

Seite

M. Czerny, H. Heins und **W. Woltersdorff,** Drehplattenmethode zur Messung kleiner Lichtzeigerausschläge (Ergänzungen). (Eingegangen am 26. April 1935) 262

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 17. Juni 1935.

H. Schüler und **Th. Schmidt,** Über die Abweichung des Cassiopeiumatomkerns von der Kugelsymmetrie. (Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1935) 265

R. Minkowski und **H. Bruck,** Die Intensitätsverteilung der im Molekularstrahl erzeugten Spektrallinien. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1935) 274

R. Minkowski und **H. Bruck,** Die Intensitätsverteilung der roten Cd-Linie im Molekularstrahl bei Anregung durch Elektronenstoß. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1935) 284

R. Minkowski und **H. Bruck,** Wahre und scheinbare Breite von Spektrallinien. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. April 1935) 299

K. Schnetzler, Die Kernprozesse in Lithium bei Beschießung mit α-Strahlen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1935) 302

S. Flügge, Gibt es ein Neutron der Masse 2? Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1935) 312

S. Flügge und **A. Krebs,** Treten Bineutronen bei Kernumwandlungen auf? (Eingegangen am 16. April 1935) 319

Tage Heimer, Neue Bandensysteme des Kupferhydrids. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. April 1935) 321

Alf Heimer, Über das Bandenspektrum des Wismuthydrids. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1935) 328

J. Blaton, Quaternionen, Semivektoren und Spinoren. (Eingegangen am 23. April 1935) 337

O. Stierstadt, Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. VI. Die acht elektrischen Hauptleitfähigkeiten des Bi-Einkristalls im Magnetfeld. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Mai 1935) 355

Max Kohler, Magnetische Widerstandsänderung in Metallkristallen. (Eingegangen am 4. Mai 1935) 365

E. Grossmann und **E. Hiedemann,** Darstellung der Fresnelschen Beugungserscheinungen mit Wasseroberflächenwellen und Ultraschallwellen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1935) 383

Jan von Weyssenhoff, Anschauliches zur Relativitätstheorie. I. Lineare Koordinaten und g_{ik}-Koeffizienten in der speziellen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 11. April 1935) 391

Seite

Witold Jacyna, Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. VII. Das Boyle-Gebiet bei Helium. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. April 1935) 409

O. Brandt und **H. Freund,** Zur Sichtbarmachung stehender Schall- und Ultraschallwellen in Gasen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Mai 1935) 415

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 26. Juni 1935.

H. J. v. Baeyer, Anwendung der Koinzidenzmethode auf die Untersuchung von Kernprozessen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1935) . . 417

W. Szymanowski, Verbesserte Fluorometermethode zur Messung der Abklingzeiten der Fluoreszenzstrahlung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1935) 440

W. Szymanowski, Über die Leuchtdauer und das Abklinggesetz der Fluoreszenzstrahlung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1935) 450

W. Szymanowski, Einfluß der Konzentration der Farbstoffe und der Zähigkeit des Lösungsmittels auf die Fluoreszenzabklingzeit. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1935) 460

W. Szymanowski, Einfluß der Rotation der Moleküle auf die Messungen der Abklingzeit der Fluoreszenzstrahlung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1935) 466

G. Orbán, Über das Verhalten des Brechungsindex der Röntgenstrahlen bei streifendem Austritt aus einem Prisma. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1935) 474

Franz Hlučka, Untersuchungen über die den äußeren Photoeffekt bestimmende Lichtverteilung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1935) . 486

Heinz Maier-Leibnitz, Ausbeutemessungen beim Stoß langsamer Elektronen mit Edelgasatomen. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1935) 499

S. Mrozowski, Über die Hyperfeinstruktur der Banden des Quecksilberhydrids. II. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1935) . . . 524

Alfred Thoma, Die Matrixelemente der Alkalien. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Mai 1935) 539

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 1. Juli 1935.

H. Kiessig, Die Linien der *M*-Reihe von Niob bis Silber. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1935) 555

Seite

B. Grundström, Die Bandenspektra des Calciumhydrids. III. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1935) 574

R. Smoluchowski, Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Legierungen. II. Cu Be, Ni O und $AuCu_3$ (statistische und geordnete Phasen). Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1935) 588

M. Frenkel, Die asymptotischen Lösungen der in der Theorie der radioaktiven α-Emission auftretenden Differentialgleichung. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1935) 599

F. Stäblein und **H. Schlechtweg,** Über den Entmagnetisierungsfaktor zylindrischer Stäbe. (Mitteilung aus der Versuchsanstalt der Friedr. Krupp A.-G., Essen.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1935) 630

H. Kroemer, Untersuchungen von Koronaentladungen mit der Nebelkammer. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1935) 647

Walter Franz, Streuung harter Strahlung durch gebundene Elektronen. (Mitteilung aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität München.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1935) 652

Albrecht Steinhäuser, Die Polarisation der Resonanzstrahlung des Calciums und ihre Beeinflussung durch schwache Magnetfelder. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1935) 669

Paul Gombás, Zur Theorie der Alkalimetalle. (Eingegangen am 24. Mai 1935) 687

Witold Jacyna, Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. VIII. Inversionslinie des Joule-Thomson-Effektes bei Helium. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. April 1935) 692

A. Erdélyi, Druckfehlerberichtigung zu der Arbeit: Bemerkungen zur Ableitung des Snelliusschen Brechungsgesetzes 698

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 12. Juli 1935.

E. Oeser, Absorptions- und Fluoreszenzuntersuchungen an dampfförmigen Cadmium- und Zinkhalogeniden. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1935) 699

Th. Neugebauer, Über die Elektronenleitung und die Gitterstabilität binärer Kristalle. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1935) 717

W. Kluge, Die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit zusammengesetzter Photokathoden bei Variation des Trägermetalles und des Alkalimetalles. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1935) 734

L. Gerö, Störung und Prädissoziation im $b^3\Sigma$-Term des CO-Bandenspektrums. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1935) 747

A. Arsenjewa-Heil und **O. Heil,** Eine neue Methode zur Erzeugung kurzer, ungedämpfter, elektromagnetischer Wellen großer Intensität. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1935) 752

Seite

Ernst A. W. Müller, Untersuchungen im ultraweichen Röntgengebiet. I. Über einen Spektrographen für relative Messungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1935) 763

M. I. Zacharowa und **W. K. Tschikin,** Kinetik des Zerfalls fester Lösungen Al–Mg. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1935) 769

Hans Ertel, Über die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante. (Eingegangen am 31. Mai 1935) 775

Carl Leiss, Über einen neuen Vakuummonochromator und Spektrographen mit Quarz- und Fluoritoptik für das Gebiet von 0,700 μ bis 0,160 μ (Quarz) bzw. 0,700 μ bis 0,130 μ (Fluorit). Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Juni 1935) 778

H. J. Hilgendorff, Die Absorptionsspektren von Blausäure, Hydrazin, Äthylen und Ammoniak im Schumann-Gebiet und von Hydrazin im Quarzultraviolett. (Eingegangen am 30. Mai 1935) 781

L. Hulthén, Berechnung von Ionisierungsspannungen aus der Thomas-Fermi-Gleichung mit Diracs Austauschkorrektion. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Juni 1935) 789

H. J. Seemann, Über ein Kriterium für das Auftreten geordneter Atomverteilungen in metallischen Mischkristallreihen. (Mitteilung aus dem Institut für angewandte Metallkunde der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg Nr. 157.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1935) . . . 796

Alfons Klemenc, Bemerkung zu der Arbeit von W. Braunbek: „Untersuchungen an Gasentladungen mit einem Elektrolyt als Kathode". (Eingegangen am 16. Mai 1935) 799

Werner Braunbek, Erwiderung auf die Bemerkung von A. Klemenc. (Eingegangen am 12. Juni 1935) 800

E. Rupp, Mitteilung 801

B. Duhm, Berichtigung 801

Autorenregister 802

Namenregister für Band 91 bis 95 805

Verbreiterung und Verschiebung der Linien des Cäsiumserienendes durch Krypton.

Von **Chr. Füchtbauer** und **H.-J. Reimers** in Rostock.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1935.)

Es wird die Verbreiterung der Cäsiumabsorptionslinien durch Krypton von $1s - 10p$ bis $1s - 20p$ gemessen, sowie die Verschiebung von $1s - 8p$ bis $1s - 30p$. Sowohl für die Verschiebung als *auch für die Breiten wird ein konstanter Endwert erreicht.* Für die Verschiebung ist der Kurventypus (im Gegensatz zu Helium und Neon) der gleiche wie bei Argon und Xenon: Die *Verschiebung geht nach Rot und steigt ohne Maximum zum Grenzwert an.* Die *Breite nimmt,* wie bei den schon untersuchten Gasen, *nach hohen Seriengliedern hin ab.* Die Verbreiterung zeigt *auch an der Grenze noch starke Unsymmetrie nach Rot.* Nach Fermi wird aus dem Grenzwert der Verschiebung der Wirkungsquerschnitt des Kryptons gegenüber langsamen Elektronen berechnet.

1. Versuchsanordnung. Als Absorptionsgefäß wurde ein 1 m langes Rohr aus Supraxglas mit aufgeschmolzenen planen Endflächen benutzt. Nachdem das Cäsium hineindestilliert worden war, wurde das Krypton, das sich in einem Glasballon mit Abschießvorrichtung befand, mittels einer für diesen Zweck gebauten Töpler-Pumpe in das Versuchsrohr gepumpt, wobei Quecksilberdämpfe durch Schwefel abgefangen wurden. Die Pumpe gestattete eine direkte Ablesung des erreichten Enddruckes, aus dem dann die Dichte des benutzten Kryptons errechnet werden konnte. Die Zuführung zum Absorptionsrohr wurde dann abgeschmolzen. Während des Versuchs befand sich das Rohr in einem elektrisch geheizten Ofen. Durch besondere Wicklungen wurde dafür gesorgt, daß die Temperatur an den Enden etwa $^1/_2{}^0$ höher war, so daß ein Beschlagen der Fenster mit Cäsium vermieden werden konnte. Als Lichtquelle diente eine überbelastete Bogenlampe von Zeiss mit verkupferten Bio-Dochtkohlen der Siemens-Planiawerke. Für die Verschiebungsaufnahmen wurden als positive Kohlen verkupferte Wolframlichtkohlen benutzt, da diese in dem in Frage kommenden Gebiet genügend Vergleichslinien lieferten. Die Lichtquelle wurde mit zwei Achromaten durch das Absorptionsrohr auf den Spalt des Spektrographen abgebildet.

Der Spektrograph (Brennweite etwa 3000 mm) hatte bei $2^1/_2$-Quarzprismen in Autokollimation eine Dispersion von 1,05 bis 1,30 Å/mm. Die Prismen, zwei Cornu-Prismen und ein Halbprisma, hatte die Firma Steinheil (München) in ausgezeichneter Beschaffenheit geliefert.

Für die Breitenmessung wurden als Intensitätsmarken zwei platinzerstäubte Streifen von je 3 mm Breite auf einem Quarzblättchen benutzt, das an der jeweiligen Stelle in die Kassette gelegt wurde. Die Streifen hatten eine Durchlässigkeit von 27 und 57%. Da bei der angewandten starken Schwärzung die Schwärzungskurve im benutzten Teil geradlinig verläuft, genügen die drei Durchlässigkeitsstufen 27, 57 und 100% vollkommen. Breiten und Verschiebung wurden mit einem Waibelschen Photometer gemessen, das statt der ursprünglichen Kaliumzelle mit einer Sperrschichtzelle ausgestattet wurde. Die Anodenbatterie fällt so als Quelle etwaiger Inkonstanz fort. Anfangs wurde eine Kupferoxydulzelle benutzt, später eine Selensperrschichtzelle der SAF., die der Cu_2O-Zelle gegenüber den Vorteil größerer Empfindlichkeit und geringerer Temperaturabhängigkeit besitzt.

2. Ergebnisse. In der Tabelle 1 geben wir die gemessenen Halbwertsbreiten in Å und cm^{-1} für die benutzte relative Dichte 0,533 an. Fig. 1 zeigt die Halbwertsbreiten in cm^{-1} in Abhängigkeit vom Serienglied.

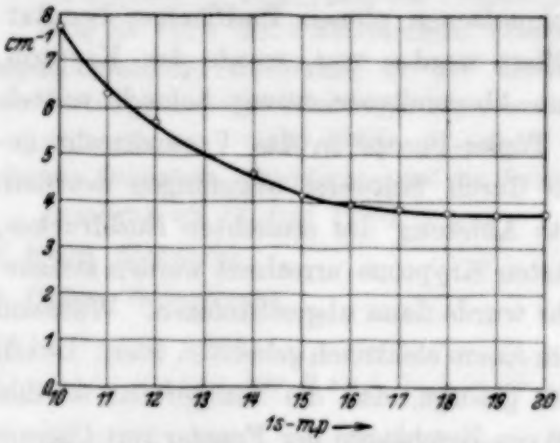


Fig. 1. Halbwertsbreiten der hohen Cäsiumlinien, verbreitert durch Krypton von der relativen Dichte 0,533. $T = 567^0$ abs.

Die Messungen zeigen, daß die *Breiten von einem Maximum her nach hohen Serienliedern hin abfallen und einem konstanten Endwert zustreben.* Das Maximum selbst liegt unterhalb $1s - 10p$ und konnte noch nicht festgelegt werden. *Alle untersuchten Serienglieder, auch die höchsten, zeigen starke Unsymmetrie nach Rot.* Das Beispiel in Fig. 2 gibt eine genau gemessene Kurvenform wieder.

Tabelle 1. Verbreiterung durch Krypton von der Dichte 0,533. $T = 567{,}0^0$ abs.

Serienglied	Plattenmillimeter	Å	cm^{-1}	Serienglied	Plattenmillimeter	Å	cm^{-1}
$1s - 10p$	0,638	0,824	7,73	$1s - 16p$	0,356	0,409	3,94
$1s - 11p$	0,548	0,678	6,34	$1s - 17p$	0,350	0,399	3,85
$1s - 12p$	0,500	0,605	5,71	$1s - 18p$	0,344	0,388	3,75
$1s - 13p$	—	—	—	$1s - 19p$	0,342	0,383	3,70
$1s - 14p$	0,410	0,480	4,59	$1s - 20p$	0,346	0,385	3,73
$1s - 15p$	0,370	0,431	4,14				

In der Tabelle 2 sind die gemessenen *Verschiebungen* der Glieder $1s - 10p$ bis $1s - 30p$ wiedergegeben. Wie schon in den Arbeiten von

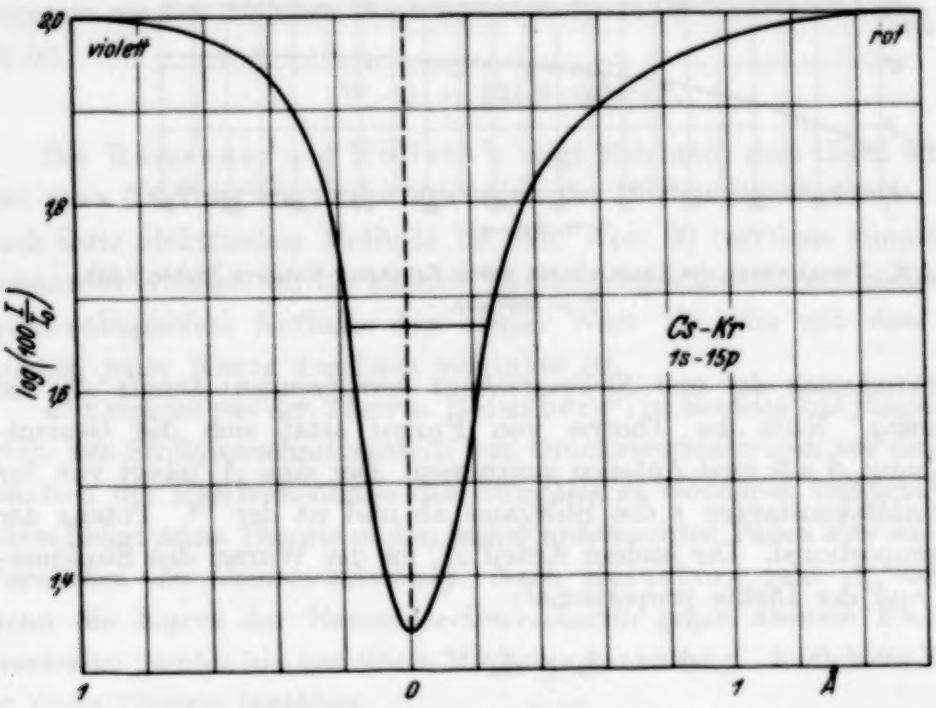


Fig. 2. Gemessene Absorptionskurve zur Entnahme von Einzelheiten. Relative Dichte 0,533. $T = 567^0$ abs.

Füchtbauer und Mitarbeitern für andere Gase festgestellt, erreicht auch die Verschiebung durch Krypton einen konstanten Endwert. Die Ver-

Tabelle 2. Verschiebung des Cäsiumserienendes durch Krypton von der Dichte 0,533. $T = 559{,}0^0$ abs.

Serienglied	Plattenmillimeter	Å	cm^{-1}	Serienglied	Plattenmillimeter	Å	cm^{-1}
$1s - 8p$	0,702	0,984	8,78	$1s - 20p$	0,930	1,031	10,01
$1s - 9p$	0,729	0,985	8,97	$1s - 21p$	0,923	1,015	9,89
$1s - 10p$	0,749	0,974	8,98	$1s - 22p$	0,926	1,013	9,90
$1s - 11p$	0,795	0,994	9,28	$1s - 23p$	0,952	1,038	10,14
$1s - 12p$	0,818	0,990	9,32	$1s - 24p$	0,971	1,047	10,24
$1s - 13p$	0,862	1,021	9,68	$1s - 25p$	0,967	1,040	10,18
$1s - 14p$	0,871	1,021	9,81	$1s - 26p$	—	—	—
$1s - 15p$	0,869	1,012	9,73	$1s - 27p$	0,988	1,048	10,27
$1s - 16p$	—	—	—	$1s - 28p$	0,976	1,022	10,08
$1s - 17p$	0,885	1,009	9,75	$1s - 29p$	0,986	1,034	10,12
$1s - 18p$	0,908	1,025	9,91	$1s - 30p$	0,997	1,038	10,18
$1s - 19p$	0,926	1,038	10,07				

schiebung wird, wie Fig. 3 zeigt, etwa vom 20. Glied an konstant. Die Konstanz wurde diesmal weiter als bisher (bis zum 30. Glied) verfolgt.

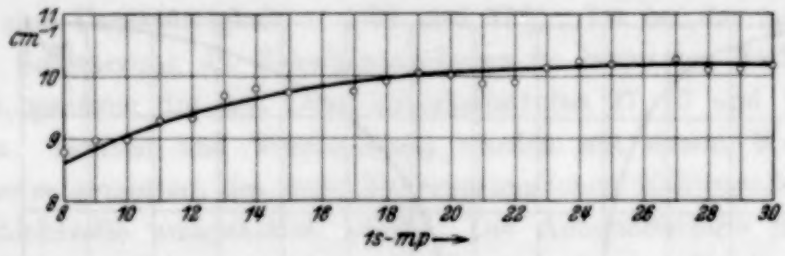


Fig. 3. Verschiebung der Cäsiumlinien durch Krypton. Relative Dichte 0,533. $T = 559^0$ abs.

3. Berechnung des vom Stoßquerschnitt herrührenden Anteils Δ_σ der Verschiebung. Nach der Theorie von Fermi setzt sich die Gesamtverschiebung Δ aus zwei Anteilen zusammen. Der eine Δ_ε hängt von der Dielektrizitätskonstanten ε des Störgases ab und ist der $^4/_3$. Potenz der Dichte proportional. Der andere Anteil Δ_σ ist der Wurzel des Stoßquerschnitts und der Dichte proportional:

$$\Delta = \Delta_\varepsilon \pm \Delta_\sigma$$

$$\Delta_\varepsilon = \frac{20\,e^2}{8\,\pi\,h\,c\,N} \cdot (\varepsilon_0 - 1) \cdot n^{4/3}\ \mathrm{cm}^{-1},$$

$$\Delta_\sigma = \frac{h}{4\,\pi^{3/2}\,m\,c} \cdot n \cdot \sqrt{\sigma}\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Dabei ist n die Anzahl der Atome/cm³, N die Avogadrosche Zahl, σ der Stoßquerschnitt des Störatoms und ε_0 die Dielektrizitätskonstante bei 0^0 und 760 mm. Sie ist für Krypton bis jetzt noch nicht gemessen worden. Wir benutzen vorläufig den Wert 1,000837, der sich aus dem auf Unendlich extrapolierten Brechungsindex $\nu_\infty = \sqrt{\varepsilon}$ berechnet.

Aus obigen Formeln folgt mit der experimentell gefundenen Verschiebung:

$$\begin{aligned} \Delta &= 10{,}17\ \mathrm{cm}^{-1} \text{ nach Rot} \\ \Delta_\varepsilon &= 1{,}00\ \mathrm{cm}^{-1} \text{ nach Rot} \\ \hline \Delta_\sigma &= 9{,}17\ \mathrm{cm}^{-1} \text{ nach Rot} \end{aligned}$$

Reduktion auf 0^0 und 760 mm liefert

$$\boxed{\Delta_{\sigma_{\mathrm{red.}}} = 17{,}20\ \mathrm{cm}^{-1} \text{ nach Rot.}}$$

Aus dem Grenzwert dieses Verschiebungsanteils berechnen wir noch den Stoßquerschnitt σ des einzelnen Kryptonatoms gegenüber ganz langsamen Elektronen. Durch Multiplikation mit $N/760 = 3{,}553 \cdot 10^{16}$ bekommen wir den üblichen Wirkungsquerschnitt für 1 cm³ und 1 mm Druck. Es ist

$$\text{W.-Q.} = 121{,}3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3.$$

Bei Ramsauer und Kollath[1]) zeigt sich nach dem tiefen Minimum (bei etwa 0,6 Volt) ein steiles Ansteigen des Wirkungsquerschnitts, den sie nach ihrer elektrischen Methode bis zum Wert 20 verfolgen konnten. Als Grenzwert erhalten wir für kleinste Elektronengeschwindigkeit nach unserer spektroskopischen Methode den obigen Wert 121, der mit dem steilen Anstieg jener Kurve durchaus vereinbar ist.

4. Vergleich mit der Theorie. Reinsberg[2]) in Rostock hat jüngst Grenzwerte des Stoßquerschnittsanteils von Druckverschiebungen aus den Eigenschaften der Elektronenhülle des Störgases zu berechnen versucht[3]). Vor allem liefert seine Theorie in den bisher untersuchten Fällen *stets das richtige Vorzeichen der Grenzverschiebung.* Nach Reinsberg geht Δ_σ nach Rot, wenn die Kurve der Ramsauer-Querschnitte gegen kleinste Elektronengeschwindigkeiten hin von einem Minimum aus ansteigt. Auch beim Krypton ist diese Theorie bestätigt.

Den Spektrographen verdanken wir der Helmholtz-Gesellschaft; für die Überlassung des Kryptons sind wir der Linde A.-G. zu großem Dank verpflichtet.

Rostock, Physikalisches Institut, 25. März 1935.

---

[1]) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **3**, 536, 1929. — [2]) C. Reinsberg, ZS. f. Phys. **93**, 416, 1935. — [3]) Reinsberg berechnet $\Delta_{\sigma_{red.}}$ zu 20,0 cm^{-1}.

(Aus dem Reichsgesundheitsamt, Abt.: Pharmakologie und Physiologie.)

Emissionsspektrographische Aluminiumbestimmung in Aschen biologischer Materialien.

Von **Rudolf Lindemann** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1935.)

Im Niedervoltabreißbogen wird bei Benutzung von logarithmischem Sektor und wassergekühlter Cu-Anode der Al-Gehalt in Aschen von Organen, Knochen und Gallensteinen quantitativ bestimmt. Hierzu wird in Anlehnung an die absolute Methode der homologen Linienpaare eine Methode entwickelt, die es gestattet, aus einem Näherungswert die Al-Konzentration bis zu der durch die Versuchsanordnung bedingten Genauigkeit zu errechnen. Für Reihenuntersuchungen von Stoffen mit gleicher Grundsubstanz aber sonst verschiedener Zusammensetzung wird ein Schnellverfahren angegeben.

A. Versuchsanordnung.

(Gitterspektrograph, Kühlelektrode, logarithmischer Sektor.)

Die Aluminiumbestimmung in den Aschen von Knochen und Organen (19) (20) (21) (22) [1]) mit Hilfe der Emissionsspektralanalyse — eine Frage, die sich im Rahmen der in der Abteilung für Physiologie und Pharmakologie des Reichsgesundheitsamts vorgenommenen physiologischen Untersuchungen über Aluminium ergab — wurde an der im violetten Teil des Spektrums gelegenen physikalisch stärksten Al-Linie 3961,5 Å[2]), der sogenannten „letzten Linie" nach de Gramont, durchgeführt (11). Zur spektrographischen Untersuchung wurde ein Gitterspektrograph nach Schumm von der Firma Schmidt & Haensch, Berlin, mit einem Beugungsgitter von 14590 Strichen auf den Zoll und einer Dispersion von 68 Å pro mm benutzt[3]).

---

[1]) Die Hinweise beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Abhandlung. — [2]) In dem zur Al-Linie benachbarten Spektralbereich können die Linien folgender Elemente liegen: Ca 3957,1 tritt nur gemeinsam mit 3948,9 bei großem Ca-Gehalt und langer Belichtungszeit auf. Ti 3964,1 nur bei Vorhandensein der Gruppe 3981,8; 3989,8; 3998,6. Ti wurde hier in Knochenaschen nicht gefunden. Pt 3966,4 stärkste Nachweislinie für Pt; sie wird meistens durch Ca 3968,5 überstrahlt. — [3]) Auch bei Benutzung eines Prismen-Spektrographen ähnlicher Dispersion — der Spektrograph für Chemiker der Firma Carl Zeiss hat bei Benutzung des Cornuschen Doppelprismas im Bereich 3900 bis 4000 Å eine Dispersion von 89 Å/mm — gilt die im folgenden beschriebene Anordnung; jedoch werden wegen der größeren Lichtstärke der Prismenapparate gleicher Dispersion die Belichtungszeiten (siehe S. 9) kürzer ausfallen.

Bei der Aufstellung der Versuchsanordnung mußte folgendes berücksichtigt werden:

1. Die „letzte Linie" von Aluminium in Knochenaschen [Größenordnung 0,001 %[1])] läßt sich bei Benutzung des Niedervoltbogens nur bei hoher Stromstärke (4 Amp. und größer) auf der photographischen Platte fixieren, die Grundschwärzung nimmt aber in dem Spektralbereich der ausgewählten Al-Linie mit wachsender Stromstärke erheblich zu. Flammenbogen (9) und kondensierter Funken (11) sind nicht brauchbar.

2. Aluminium gehört zu den wenigen Elementen, welche im Niedervoltbogen anodisch (8) zur Emission kommen (12). Eine genaue Justierung der Anode zum Spalt des Spektrographen ist daher notwendig.

3. Die Elektroden müssen selbst Al-frei sein, Abbrennen oder Schmelzen des Anodenmaterials darf nicht eintreten.

Als günstigste elektrische Anregungsbedingung für Aluminium in den Aschen von Knochen, Gallensteinen und Organen sowie in den Verreibungen mit Soda erwies sich ein kombinierter Niedervolt- und Abreißbogen. Bei alleiniger Anwendung des Abreißbogens nach W. Gerlach (13) mit 1 bis 2 sekundlichen Unterbrechungen war die Nachweisintensität (16) der ausgewählten Al-Linie geringer; bei Anwendung nur des Niedervoltbogens wurde bei der hier erforderlichen Belichtungszeit (s. S. 9) das Elektrodenmaterial zu heiß. Der Kurzschlußstrom des Bogens betrug bei Aufnahmen von Al-Sodaverreibungen 4,5 Amp., bei Aufnahmen der Aschen von Knochen und Gallensteinen 5,5 Amp.

Von dem für den Niedervoltbogen geeigneten Elektrodenmaterial sind Kohle und Kupfer auf ihre Brauchbarkeit für den vorliegenden Fall untersucht worden. Fast alle Spektralkohlen enthalten Aluminium in erheblicher und schwankender Konzentration (so diejenigen der Firmen Carl Zeiss und Siemens-Plania-Werke). Mehrtätiges Auslaugen und Auskochen der Elektroden in verdünnter Salzsäure verringert den Aluminiumgehalt nicht wesentlich. Aluminiumfrei (Al-Gehalt kleiner als $^1/_{10000}$ %) sind einige Lötrohrkohlen aus Holzkohle; jedoch sind sie für diese Versuche unbrauchbar, weil sie zu schnell abbrennen und daher eine konstante Einstellung der Anodenfläche zur Spaltöffnung nicht möglich ist.

Aluminiumfreie Spektralkohlen stellt auf Wunsch die Firma Carl Zeiss her, jedoch eignen sich diese Kohlen nur für den Funken oder hochgespannten Bogen, da sich die Aluminiumfreiheit auf eine Außenschicht beschränkt; ist diese heruntergebrannt, dann ist der Aluminiumgehalt fast ebenso groß wie

[1]) Orientierende chemische Versuche von Wührer (19).

bei den oben angeführten Spektralkohlen. Kohleelektroden sind daher für diese Untersuchungen überhaupt nicht brauchbar.

Aluminiumfreies Elektrolytkupfer (Firma Cochius, Berlin) wurde für diese Untersuchung als Elektrodenmaterial verwendet. Da nun Aluminium im Niedervoltbogen anodisch zur Emission kommt (s. S. 7, Nr. 2), hat es sich, bei vertikaler Anordnung der Elektroden, als zweckmäßig erwiesen, die Kathode (untere Elektrode) als Substanzelektrode zu wählen und die Anode (obere Elektrode) möglichst groß zu machen, um ein seitliches Emporsteigen des Bogens zu verhindern. Die Anodenfläche *F* (Fig. 1) muß eben und so justiert sein, daß sie genau über der Spaltöffnung des Spektrographen abgebildet wird (s. S. 9, Fig. 2). Die Substanzelektrode (Kathode) besteht aus einem Kupferzylinder von 8 mm Durchmesser, sie hat eine Bohrung zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz von 2 mm Tiefe und 6 mm Durchmesser. Die Substanz wird in der Flamme oder im elektrischen Bogen so in das Elektrodenloch eingeschmolzen, daß sie eine kleine Kuppe bildet.

Die Anode (Fig. 1) besteht aus einem Kupferzylinder von so großem Durchmesser, daß ein Bogen von 6 Amp. bei 220 Volt Netzspannung seitlich nicht emporsteigt; hierfür muß der Elektrodendurchmesser größer als 15 mm sein, er wurde zu 18 mm gewählt. Die Elektrodenfläche *F* (s. Fig. 1) wird nach wenigen Aufnahmen uneben, so daß ihre genaue Einstellung zum Spalt des Spektrographen fast nach jeder Aufnahme von neuem erfolgen mußte. Außerdem ist die Grundschwärzung in der Umgebung der Aluminiumlinie 3961,5 Å so groß, daß diese Linie, die man bei einer Konzentration von z. B. 0,0145% noch deutlich erkennt, sich bei einer Al-Konzentration von 0,007% nur noch schwach vom Untergrund abhebt. Versieht man aber die positive Elektrode mit einer Wasserkühlung (Fig. 1), so nutzt sich die Fläche *F* nur wenig ab, außerdem wird die Grundschwärzung bei gleicher Versuchsanordnung so gering, daß die Aluminiumlinie bei einer Konzentration von 0,0001% (s. S. 16) gerade noch erkennbar ist. Nach längerem Gebrauch höhlt sich schließlich auch die Fläche *F* der wassergekühlten Anode aus; sie wurde daher stets neu abgedreht, wenn die Vertiefung etwa $^1/_2$ mm betrug, und mußte dann jedesmal zum Spalt des Spektrographen neu justiert werden (s. S. 9). Die Reinigung der Anode nach jeder Aufnahme geschah,

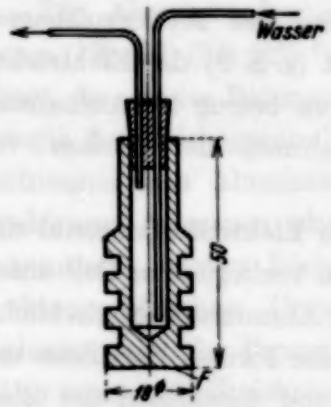


Fig. 1. Wassergekühlte Kupferanode.

ohne daß an ihrer Einstellung etwas geändert wurde, mechanisch mit Hilfe einer Schlichtfeile und chemisch durch abwechselndes Eintauchen in heiße, verdünnte Salzsäure und destilliertes Wasser. Die Anode wurde zum Spalt des Spektrographen so justiert, daß ihre Fläche *F* gerade etwas über der optischen Achse des Kollimatorrohres des Spektrographen zu liegen kommt (s. Fig. 2). Nach der groben Höheneinstellung der Anode mit Hilfe eines mm-Stabes erreichte man eine optimale Einstellung durch eine Reihe von Kontrollaufnahmen mit einer etwa 0,01 % Al enthaltenden Substanz bei jedesmaliger Höhenverschiebung der Anode um $^1/_4$ mm mit Hilfe des im Funkenstativ nach de Gramont hierfür vorgesehenen Schneckenganges. Zur Aufnahme wurde die Anode folgendermaßen vorbereitet:

Die zu analysierende Substanz in der Kathode (s. S. 8) wurde im Bogen zum Glühen gebracht, und nach dem Abreißen des Bogens wurde die Anodenfläche *F* mit der glühenden, zähflüssigen Schmelze bestrichen, so daß sie mit einer dünnen Schmelzschicht bedeckt war.

Die optische Anordnung wurde so gewählt, daß der Spalt des Spektrographen kontinuierlich ausgeleuchtet war (Fig. 2).

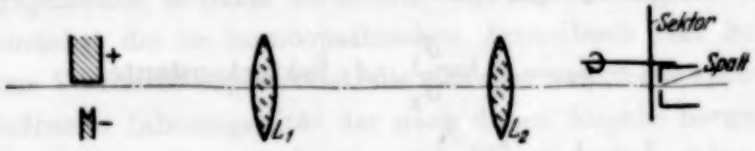


Fig. 2.

Die Linse L_1 entwirft ein vergrößertes Bild der Anode auf die Linse L_2. Die Vergrößerung ist so gewählt, daß das Bild der Anode etwas kleiner ist als der Linsendurchmesser von L_2. Die Linse L_2 entwirft ein verkleinertes Bild von L_1 auf den Spalt. Ähnliche Anordnungen für quantitative Untersuchungen finden sich z. B. bei Twyman und Simon (3) und bei E. v. Angerer (4).

Die Belichtungszeiten betrugen bei einer Spaltöffnung von 20 μ bei Benutzung von Hauff-Ultrarapidplatten z. B.

für	20,0 bis 3,0 mg-%[1])	Al	10×10	Sek.
„	3,0 „ 1,0 mg-%	Al	12×10	„
„	1 „ 0,1 mg-%	Al	18×10	„

10×10 Sekunden heißt z. B.: Der Bogen wurde zehnmal durch Abreißen gelöscht, nachdem er jedesmal 10 Sekunden[2]) lang als Niedervoltbogen bei einem Elektrodenabstand von 4 bis 5 mm gebrannt hatte.

---

[1]) 1 mg-% = 0,001%. — [2]) Die Zeit wurde mit der Stoppuhr gemessen.

Zum Entwickeln der Platten wurde Glycinentwickler 1 : 3 mit 18 Tropfen 10%iger KBr auf 100 cm³ benutzt. Die Platten wurden in jedesmal frisch angesetztem Entwickler bei einer Temperatur zwischen 18,5 und 19,5° 4′ 15″ lang entwickelt und dann fixiert, gewässert und getrocknet. Durch Konstanthalten von Entwicklerkonzentration, Entwicklungszeit und Entwicklertemperatur erreicht man ein Korn, das ein Ausmessen der photographischen Platten unter dem Mikroskop (mit Hilfe eines mit einer Mikrometerschraube mit Millimeterteilung und Nonius versehenen Objekttisches und eines Okularmikrometers) bei ungefähr 50facher Vergrößerung nicht stört[1]).

Zur Messung der Intensität der Spektrallinien wurde der logarithmische Sektor nach Hamburger und Holst (1) (2) (3) (5) benutzt. Der Sektor, der unmittelbar vor dem kontinuierlich ausgeleuchteten Spalt des Spektrographen drehend angeordnet ist[2]), gibt diesen zur Belichtung für Zeitintervalle frei, die über die Spaltlänge logarithmisch variieren (16). Als Ergebnis erhält man keilförmige Spektrallinien, deren Länge (l) ein Maß ihrer Lichtintensität (J) und daher auch ein Maß für die Konzentration des Elements in der untersuchten Substanz ist. Es gilt:

$$l \sim \log J \sim \log \text{Conc.}\ (7)^{3}).$$

Die Längendifferenz zweier Spektrallinien ist dem Logarithmus aus ihrem Intensitätsverhältnis proportional:

$$l_1 - l_2 = A \log \frac{J_1}{J_2},\quad A\text{: Sektorkonstante,}$$

$$l_1 - l_2 \sim \log \frac{J_1}{J_2}.$$

B. Methoden zur Aluminiumbestimmung in Aschen[4]).

1. Aufstellung einer Eichkurve (Aluminium in Natriumcarbonat) für Aschen mit der Grundsubstanz Na. Gehört, bei Benutzung des logarithmischen Sektors zur Intensitätsmessung, eine Spektrallinie von der Länge l_G zur Grundsubstanz G einer Asche und eine andere Linie von der Länge l_Z zu

---

[1]) Bei dieser Meßtechnik betrug die Entfernung zweier Teilstriche des Okularmikrometers 1,2 Å [die Identifizierung der hier ausgewählten Spektrallinien (siehe S. 6, 11, 19) ist hierdurch gewährleistet]. — [2]) Siehe Fig. 2. S. 9. — [3]) Diese Beziehung gilt jedoch nur im geradlinigen Bereich der Photometerkurve und im krummlinigen Bereich angenähert bei kleinen Intensitätsunterschieden. — [4]) Eine Analysentabelle für Al in Messing im Bereiche von 2 bis 0,01% bei Benutzung des N. V. B. und des kondensierten Funkens ist in „Optische Messungen ..." von Fritz Löwe (1933) (11) angegeben. Auf das genaue Einhalten der Versuchsbedingungen wird besonders hingewiesen. Die Nachweisintensität der Al-Linie 3944 Å ist nach dieser Analysentabelle so gering, daß eine Konzentration von 0,01% Al/Messing nicht mehr gemessen werden kann.

demjenigen Element, dessen Konzentration in der Asche bestimmt werden soll — kurz Zusatz Z genannt —, so ist die Längendifferenz $(l_G - l_Z)$ ein Maß der Konzentration des Elements in der Asche; wächst die Konzentration von Z, so wird, wegen der Konzentrationsunempfindlichkeit der Linien von G die Längendifferenz $(l_G - l_Z)$ kleiner, wenn $l_G > l_Z$ ist. Trägt man in einer Kurve mehrere bekannte Konzentrationen eines Zusatzes Z der Asche z. B. als Ordinate, die Längendifferenzen $(l_G - l_Z)$ als Abzisse auf, so ergibt sich eine Eichkurve. Um in einer Asche mit der Grundsubstanz G, die Z in unbekannter Konzentration enthält, den Prozentgehalt von Z zu ermitteln, mißt man in spektrographischen Aufnahmen die Längen l_G und l_Z der ausgewählten Linien von G und Z und bildet die Differenz $(l_G - l_Z)$. Diese ergibt aus der einmalig aufgestellten Eichkurve die gesuchte Konzentration von Z in der Asche.

Eine Eichkurve wurde für Aluminium in Soda[1]) im Konzentrationsbereich 0,02 bis 0,0005 % aufgestellt, als Vergleichslinie diente die Natriumlinie $\lambda_{Na} = 4393{,}0$ Å. Zur Aufstellung der Eichkurve mußten Verreibungen Al/Soda mit einer besonderen Technik hergestellt werden, damit die Verreibungen nur Konzentrationsschwankungen innerhalb der Genauigkeit der spektrographischen Methode aufwiesen. Zur Herstellung der Verreibungen wurde zunächst die im homöopathischen Arzneibuch von Schwabe (14) angegebene Vorschrift angewendet, die sich aber wegen der spektrographisch noch erfaßbaren Inhomogenität der nach dieser Angabe hergestellten Verreibungen für die vorliegende Untersuchung als nicht brauchbar erwies. Eine Verlängerung der Verreibungszeit von 1 auf 3 bis 4 Stunden[2]) lieferte zwar bessere aber keineswegs befriedigende Resultate (s. Tabelle 2, S. 15).

Im folgenden werden zwei Verfahren zur Herstellung von Verreibungen angegeben, deren Konzentrationsschwankungen nur noch gering sind und mit dieser spektrographischen Methode nicht mehr erfaßt werden konnten.

Als Beispiel diene die Verreibung 0,0018% Al/Soda:

1. Methode. 7 g[3]) wasserfreie Soda + 1,5 mg $Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O$; zur Verreibung wurde ein Achatmörser benutzt. Das Aluminiumsulfat wird in einigen Tropfen Wasser vollständig gelöst und mit $^1/_2$ g Soda bis zur völligen Trockene verrieben (30 Minuten), dann wird die gleiche Menge Soda ($^1/_2$ g) zugesetzt und wieder 30 Minuten lang verrieben, die nächsten Zusätze betragen 1 g, 2 g usw. und die Verreibungsdauer jedesmal 30 Minuten.

---

[1]) Von mehreren auf Al untersuchten Salzen mit dem Vermerk „zur Analyse" von Kahlbaum z. B. NaCl, Na_2CO_3, $CaCl_2$, $CaCO_3$, war Soda stets aluminiumfrei, während die anderen untersuchten Salze Al häufig spurenweise enthielten, NaCl sogar in größerer Konzentration. — [2]) Siehe auch Tabelle 1, S. 13 u. 14. — [3]) Auf $^2/_{10}$ mg genau gewogen.

Jede Einzelverreibung (30 Minuten) geschieht wie bei Schwabe in drei Abschnitten zu je 10 Minuten; zwischen jedem Abschnitt wird die Substanz mit einem verchromten Spatel von der Mörserfläche vollkommen losgeschabt, was jedesmal etwa 3 bis 4 Minuten in Anspruch nimmt.

Zu einer vollständigen Verreibung benötigt man daher fast 4 Stunden. Die Konzentrationsschwankungen sind dann bei der oben angeführten Verreibung kleiner als $\pm$ 0,0001%.

2. Methode. Ungefähr die gleiche Genauigkeit mit einer Verreibungszeit von nur 2 Stunden erreicht man auf folgende Art (durchgeführt am gleichen Beispiel 0,0018% Al/Soda):

Man löse das Aluminiumsulfat in ungefähr so viel destilliertem Wasser, wie 7 g wasserfreie Soda als Kristallwasser aufnehmen können[1]); dann gibt man die 7 g Soda auf einmal hinzu und rührt, um die Bildung großer Kristalle zu vermeiden, mit dem Pistill so lange, bis die Soda auskristallisiert und trocken ist (etwa 15 Minuten). Nunmehr werden Mörser und Pistill zusammen in einem Vakuum-Exsikkator weiter getrocknet und dann im Trockenschrank vorsichtig auf 110° erhitzt. Nach etwa 2 Stunden wird der Mörser zum Abkühlen *sofort* wieder in den Exsikkator gestellt. Dann beginnt die Verreibung; es wird dreimal je $^1/_2$ Stunde lang gemörsert und nach jedem Male die Substanz mit einem verchromten Spatel von der Wand des Mörsers abgeschabt.

Mit Hilfe der spektrographischen Methode ist es nicht möglich, festzustellen, welche der beiden Verreibungsarten die kleinere Konzentrationsschwankung liefert (eine Gegenüberstellung von Versuchsergebnissen bei Anwendung verschiedener Verreibungsarten findet sich in Tabelle 1 und 2).

Es wurden die Verreibungen

0,02%	0,014%	0,0071%	0,0036%	0,00254%
	0,0018%	0,0010%	0,0005%	

Al/Soda hergestellt (siehe Tabelle 3, S. 15). Einige Milligramm jeder Substanz wurden unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen sechs- bis achtmal photographisch aufgenommen und die Längen l_{Na} und l_{Al} gemessen; in einer Kurve wurden die Längendifferenzen $(l_{Na} - l_{Al})$ in Millimeter als Abszisse, die entsprechenden Al-Konzentrationen als Ordinate aufgetragen (Eichkurve I, S. 16). Trägt man nun in einer neuen Kurve II die Ordinatenwerte in logarithmischem Maßstabe auf, während der Maßstab auf der Abszisse beibehalten wird, so liegen die einzelnen Kurvenpunkte des Konzentrationsbereiches 0,006 bis 0,0005% hinreichend genau auf einer geraden Linie; es lassen sich also in diesem Bereiche beliebig viele Zwischenpunkte für die Kurve I berechnen, die Eichkurve also beliebig genau zeichnen. In dem Gebiete 0,007 bis 0,02%, in dem die Kurve II im logarithmischen Maßstab nicht mehr geradlinig verläuft, verringert sich die Konzentrationsempfindlichkeit der ausgewählten Al-Linie mit

[1]) 1 g wasserfreie Soda nimmt ungefähr 1,7 g H_2O als Kristallwasser auf.

Tabelle 1. Auswertung von Al-Soda-Verreibungen.

Konzentration und Verreibung	$l_{Na} - l_{Al}$ in mm	Mittelwert für $l_{Na} - l_{Al}$	Abweichung ε vom Mittel
1. $^{20}/_{1000}$ % Al/Soda, Verreibung naß für Eichkurve.	0,60	0,55	+ 0,05
	0,40		− 0,15
	0,45		− 0,10
	0,60		+ 0,05
	0,55		0,00
	0,50		− 0,05
	0,40		− 0,15
	0,60		+ 0,05
	0,65		+ 0,10
	0,50		− 0,05
	0,60		+ 0,05
	0,70		+ 0,15
2. $^{14}/_{1000}$ % Al/Soda, Verreibung naß für Eichkurve.	0,90	0,89	+ 0,01
	0,95		+ 0,06
	1,00		+ 0,11
	1,11		+ 0,22
	1,00		+ 0,11
	0,80		− 0,09
	0,80		− 0,09
	0,75		− 0,14
	0,85		− 0,04
	0,75		− 0,14
3. $^{7,1}/_{1000}$ % Al/Soda, Verreibung naß für Eichkurve.	1,50	1,66	− 0,08
	1,44		− 0,14
	1,67		+ 0,09
	1,57		− 0,01
	1,80		+ 0,22
	1,50		− 0,08
4. $^{3,6}/_{1000}$ % Al/Soda, Verreibung naß für Eichkurve.	2,80	2,88	− 0,08
	2,90		+ 0,02
	2,77		− 0,11
	3,03		+ 0,15
	2,70		− 0,18
	3,10		+ 0,22
5a. $^{2,54}/_{1000}$ % Al/Soda, Verreibung trocken 1 Std. nach Schwabe.	2,5	2,6	− 0,1
	2,9		+ 0,3
	1,4		− 1,2
	3,6		+ 1,0
5b. $^{2,54}/_{1000}$ % Al/Soda, Verreibung *naß* für Eichkurve.	3,53	3,49	+ 0,04
	3,80		+ 0,31
	3,40		− 0,09
	3,40		− 0,09
	3,10		− 0,39
	3,73		+ 0,24

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Konzentration und Verreibung	$l_{Na} - l_{Al}$ in mm	Mittelwert für $l_{Na} - l_{Al}$	Abweichung ε vom Mittel
6a. $^{1,8}/_{1000}$ % Al/Soda, Verreibung trocken 1 Std. nach Schwabe.	4,17	4,29	− 0,12
	4,03		− 0,26
	4,72		+ 0,43
	5,7		+ 1,41
	4,2		− 0,09
6b. $^{1,8}/_{1000}$ % Al/Soda, Verreibung trocken $3^1/_2$ Std.	3,37	4,24	− 0,67
	4,18		− 0,06
	5,17		+ 0,93
	4,64		+ 0,40
	4,44		+ 0,20
	4,00		− 0,24
	3,90		− 0,34
6c. $^{1,8}/_{1000}$ % Al/Soda, Verreibung *naß* für Eichkurve.	4,23	4,19	+ 0,04
	4,23		+ 0,04
	3,90		− 0,29
	3,90		− 0,29
	4,10		− 0,09
	4,27		+ 0,08
	4,30		+ 0,11
	4,60		+ 0,41
7a. $^{1,0}/_{1000}$ % Al/Soda, Verreibung trocken 3 Std. nach Schwabe.	4,60	4,92	− 0,32
	4,90		− 0,02
	4,24		− 0,68
	5,63		+ 0,71
	5,23		+ 0,31
7b. $^{1,0}/_{1000}$ % Al/Soda, Verreibung *naß* für Eichkurve.	5,43	5,38	+ 0,05
	5,70		+ 0,32
	5,33		− 0,05
	5,20		− 0,18
	5,10		− 0,28
	5,60		+ 0,22
8. $^{0,5}/_{1000}$ % Al/Soda, Verreibung *naß* für Eichkurve.	6,5	6,68	+ 0,18
	7,0		− 0,32
	6,6		+ 0,08
	6,6		+ 0,08

Bemerkung zur Tabelle 1. $l_{Na} - l_{Al}$ bezeichnet die unter dem Mikroskop bei etwa 50facher Vergrößerung (siehe S. 10) gemessene Längendifferenz der beiden Linien Na 4393,0 und Al u_1 3961,5.

Die Al-Linie 3944,0 ist stets etwas kürzer als Al 3961,5 und läßt sich bei 1 mg-% Al/Soda nicht mehr vermessen.

Tabelle 2[1]). Gegenüberstellung der spektrographischen Auswertung verschiedener Al-Soda-Verreibungen.

Konzentration	Verreibung	Mittelwert für $l_{Na} - l_{Al}$ [2])	Mittlerer Fehler der Einzelmessung (15)	Größte Abweichung $\lvert\varepsilon\rvert$ vom Mittelwert	Anzahl der Aufnahmen
$^{2,54}/_{1000}$ %	trocken 1 Std. nach Schwabe	2,60	— [3])	1,2	4
$^{2,54}/_{1000}$ %	naß für Eichkurve	**3,49**	± 0,23	0,39	6
$^{1,8}/_{1000}$ %	trocken 1 Std. nach Schwabe	4,29	± 0,68	1,41	5
$^{1,8}/_{1000}$ %	trocken $3^1/_2$ Std.	4,24	± 0,48	0,93	7
$^{1,8}/_{1000}$ %	naß für Eichkurve	**4,19**	± 0,21	0,41	8
$^{1,0}/_{1000}$ %	trocken 3 Std.	4,92	± 0,48	0,71	5
$^{1,0}/_{1000}$ %	naß für Eichkurve	**5,38**	± 0,21	0,32	6

wachsender Konzentration; es wird also die Krümmung der Eichkurve I mit wachsender Konzentration kleiner, so daß die Eichkurve I in diesem Bereiche durch nur zwei Kurvenpunkte bei 0,014 und 0,02% [Mittelwert[4]) aus 10 bzw. 12 Aufnahmen] hinreichend genau festgelegt sein dürfte.

Tabelle 3.

Gewichtsaufstellung der Verreibungen für die Eichkurve.

$^{20}/_{1000}$ %	Al/Soda:	7 g	wasserfreie	Soda	+ 17,3 mg	$[Al_2(SO_4)_3 + 18\,H_2O]$			
$^{14}/_{1000}$ %	„ „	7 „	„	„	+ 12,1 „	„			
$^{7,1}/_{1000}$ %	„ „	7 „	„	„	+ 6,2 „	„			
$^{3,6}/_{1000}$ %	„ „	7 „	„	„	+ 3,1 „	„			
$^{2,54}/_{1000}$ %	„ „	7 „	„	„	+ 2,2 „	„			
$^{1,8}/_{1000}$ %	„ „	7 „	„	„	+ 1,5 „	„			
$^{1,0}/_{1000}$ %	„ „	0,5 g [5])	der	Verreibung	$^{3,6}/_{1000}$ %	Al/Soda + 1,30 g wasserfreie Soda			
$^{0,5}/_{1000}$ %	„ „	0,5 g)	„	„	$^{3,6}/_{1000}$ %	Al/Soda + 3,09 g wasserfreie Soda			

Um zu prüfen, wie genau sich Al-Konzentrationen mit Hilfe dieser Eichkurven wiederfinden lassen, wurden dem Verfasser zwei ihm unbekannte Al-Sodaverreibungen zur spektrographischen Untersuchung vorgelegt; die Verreibungen wurden nach der Vorschrift 1 (S. 11) hergestellt.

---

[1]) Vgl. auch Tabelle 1, S. 13 u. 14. — [2]) Die fettgedruckten Werte sind die wahrscheinlichsten (Punkte der Eichkurve). — [3]) Bei weniger als fünf Aufnahmen wurde der mittlere Fehler nicht mehr angegeben. — [4]) Mittlere Abweichung jeder Aufnahme vom Mittelwert: ± 0,108 bzw. ± 0,093 mm; größte Abweichung vom Mittelwert: + 0,22 bzw. + 0,15 mm, − 0,14 bzw. − 0,15 mm. — [5]) Vor der Wägung im Trockenschrank bei 110° getrocknet.

Die Versuchsergebnisse[1]) sind:

Verreibung Nr.	I	II
Spektrographisch ermittelter Befund	0,0045%	0,00147%
Tatsächliche Konzentration	0,0045%	0,0015 %

Die Konzentration in den beiden Al-Sodaverreibungen konnte mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden.

Mit Hilfe der Eichkurve wird Aluminium in Aschen mit dem Grundelement Na bestimmt[2]). Bei Auswertung von sechs Aufnahmen beträgt der Fehler im günstigsten Konzentrationsbereich zwischen 0,007 und 0,002% Al nur $\pm 2\%$, unterhalb dieser Konzentration wird der Fehler größer — das Ende der Al-Linie liegt jetzt im Bereiche größerer Grundschwärzung[2]) — und beträgt bei 0,001% Al etwa $\pm 5\%$; Konzentrationen in dem Bereiche 0,0004 bis 0,0001% können noch mit einem Fehler von $\pm 50\%$ geschätzt werden (durch Extrapolation).

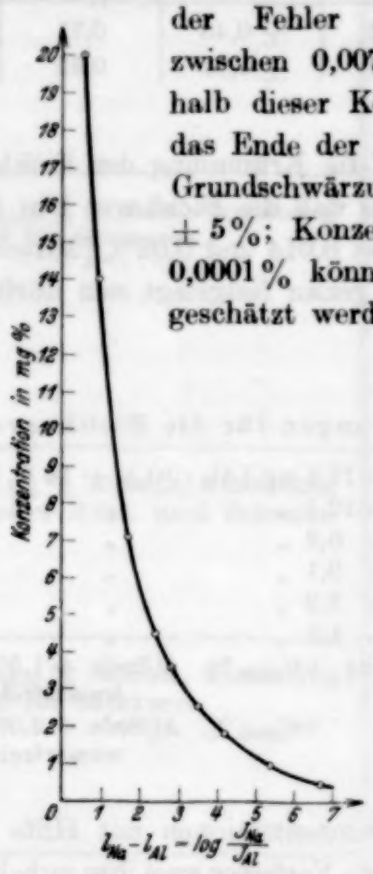


Fig. 3. Eichkurve I.

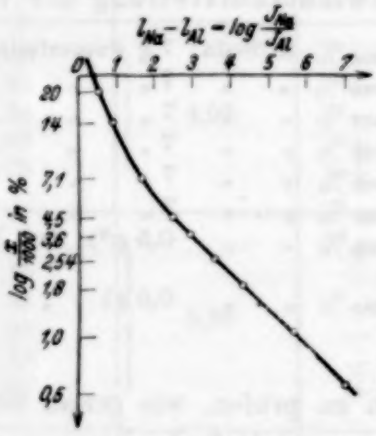


Fig. 4. Eichkurve II.

2. Methode für Aschen mit anderer Grundsubstanz. Ist Aluminium in Aschen mit anderer Grundsubstanz als Na zu bestimmen (Aschen von Knochen und Gallensteinen haben Ca als Grundsubstanz), so führt die absolute Methode der homologen Linienpaare nach Gerlach und Schweitzer (18) zum Ziele. Bei Benutzung des logarithmischen Sektors

[1]) Siehe Tabelle 4, S. 17. — [2]) Siehe Photogramme, S. 17 u. 18.

und der zur Aufstellung der Eichkurve angefertigten Sodaverreibungen mit bekanntem Al-Gehalt würde sich folgender Analysengang ergeben: Von den Verreibungen (Asche + x mg-% Al) + zusätzlich p mg-% Al (p wähle man groß gegenüber dem mutmaßlichen Gehalt x der Asche) und Soda + p mg-% Al sind je eine Aufnahme mit den Belichtungszeiten t_1

Tabelle 4. Ermittlung des Al-Gehalts zweier unbekannter Al-Soda-Verreibungen.

Verreibung Nr.	$l_{Na} - l_{Al}$	Abweichung vom Mittel	Mittelwert für $l_{Na} - l_{Al}$	Mittlerer Fehler der Einzelmessung	Konzentration aus der Eichkurve	Wahre Konzentration
I	2,75	+ 0,31				
	2,50	+ 0,06				
	2,35	− 0,09	2,44	± 0,195	$^{4,50}/_{1000}$ %	$^{4,50}/_{1000}$ %
	2,40	− 0,04				
	2,10	− 0,34				
	2,50	+ 0,06				
II	4,25	− 0,37				
	4,70	+ 0,08				
	4,75	+ 0,13	4,62	± 0,27	$^{1,47}/_{1000}$ %	$^{1,50}/_{1000}$ %
	4,25	− 0,37				
	4,55	− 0,07				
	5,20	− 0,42				

Auch andere ungeübte Personen des Laboratoriums konnten durch Ausmessen der Längen der beiden Spektrallinien die unbekannten Al-Konzentrationen befriedigend genau bestimmen.

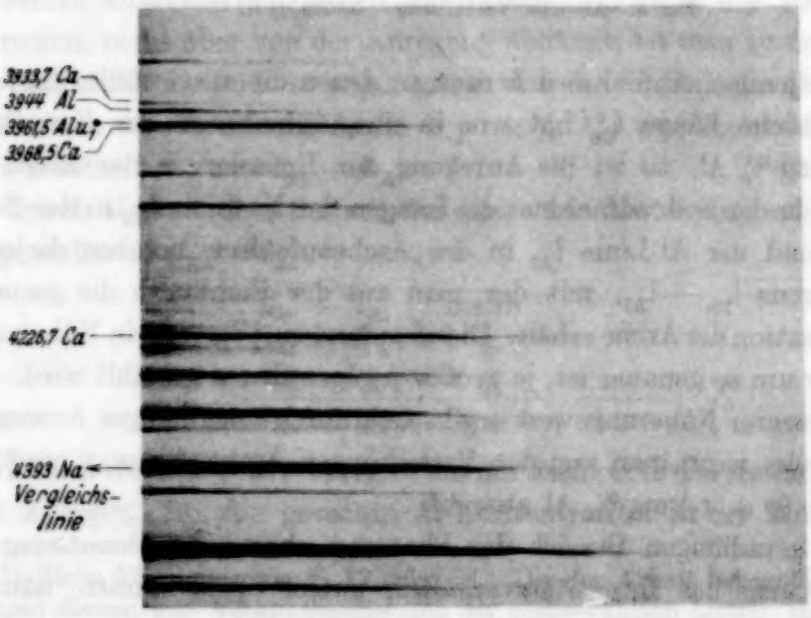


Fig. 5. Al-Soda-Verreibung. 0,02 % Al.

bzw. t_2 auszuwerten, in denen beide Al-Linien intensitätsgleich, d. h. gleichlang sind. Unter dieser Bedingung wird ein Koppelungspaar aus einer Linie der Grundsubstanz Na in der Aufnahme der Al-Sodaverreibung und einer Linie der Grundsubstanz Ca in der Aufnahme der Asche ausgewählt und die Längen l_{Na} und l_{Ca} gemessen. Wählt man unter den jetzt folgenden Aufnahmen der Asche (Asche + x mg-% Al), die mit der gleichen Belichtungszeit t_1 wie die Asche + p mg-% Al aufgenommen

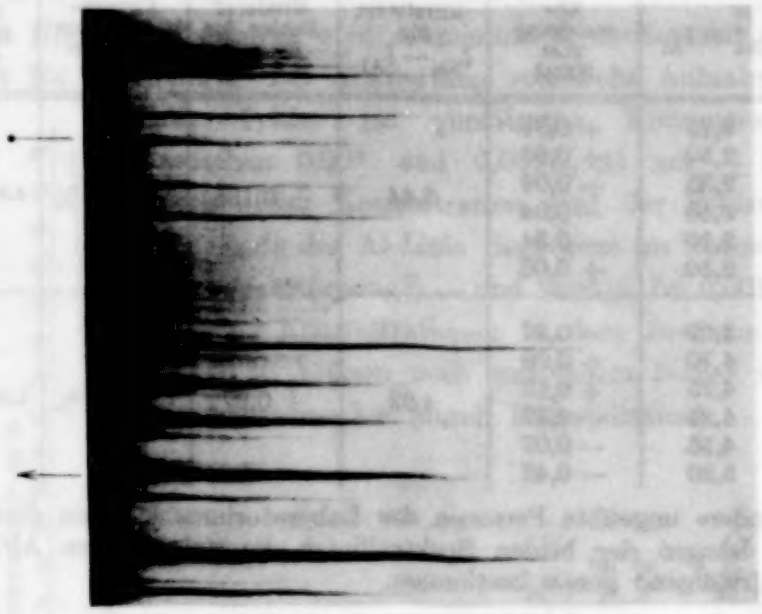


Fig. 6. Al-Soda-Verreibung. 0,0025 % Al [1]).

sind, nur diejenigen Aufnahmen heraus, in denen die ausgewählte Ca-Linie auch die gleiche Länge l_{Ca} hat wie in den Aufnahmen der Verreibung Asche + p mg-% Al, so ist die Anregung zur Emission in der Asche die gleiche wie in der Sodaaufnahme; die Längen der Na-Linie l_{Na} in der Sodaaufnahme und der Al-Linie l_{Al} in der Ascheaufnahme ergeben diejenige Längendifferenz $l_{Na} - l_{Al}$, mit der man aus der Eichkurve die gesuchte Al-Konzentration der Asche erhält. Dieser gefundene Wert ist ein Näherungswert x_1, der um so genauer ist, je größer p gegenüber x gewählt wird. Ein nächster, besserer Näherungswert ergibt sich durch nochmaliges Anwenden dieser Methode, wenn man von den Verreibungen Asche + zus. p mg-% Al und Soda + $(p + x_1)$ mg-% Al ausgeht.

Da im geradlinigen Bereich der Photometerkurve bei Benutzung des Niedervoltbogens das Intensitätsverhältnis zweier Spektrallinien, nämlich

[1]) Beschriftung der Spektrallinien s. Fig. 5, S. 17.

einer Bogenlinie der Grundsubstanz G und einer „letzten Linie" eines Zusatzes Z, nur von der Konzentration von Z in G, nicht aber von der Anregung und von der Belichtungszeit abhängt, so ergibt sich eine wesentliche Vereinfachung des obigen Verfahrens durch Aufstellen geeigneter Längendifferenzen in den Aufnahmen der Aschen; Sodaaufnahmen mit entsprechenden Al-Konzentrationen sind jetzt überflüssig, da man in der Eichkurve I für jede Konzentration bereits Längendifferenzen abliest.

Der Gang der quantitativen Analyse von Aluminium in den Aschen von Knochen ist nun folgender:

Bezeichnungen:

l_{Al} = Länge der Al-Linie 3961,5 Å in der Knochenasche,
l_{Na} = „ „ Na- „ 4393,0 Å in Sodaaufnahmen[1]),
l_{Ca} = „ „ Ca- „ 4878,2 Å in Aschenaufnahmen[1]),
L_{Al} = „ „ Al- „ in der Verreibung Asche + p mg-% Al.

Erforderlich sind:

1. mehrere Aufnahmen der Asche, in jeder Aufnahme wird l_{Ca} und l_{Al} gemessen und die Längendifferenz $\underline{l_{Ca} - l_{Al}} = a$ gemittelt,

2. mehrere Aufnahmen der Verreibung Asche + p mg-% Al, in jeder Aufnahme wird L_{Al} und l_{Ca} gemessen und $\underline{L_{Al} - l_{Ca}} = b$ gemittelt,

3. aus der Eichkurve ist der Wert c für eine Aluminiumkonzentration der Soda von p mg-% zu entnehmen. Dieser Wert c ist die Längendifferenz der beiden ausgewählten Linien für Na und Al; da er nur von der Konzentration, nicht aber von der Anregung abhängt, ist man zu der Annahme berechtigt, daß die Soda so angeregt sei, daß die Al-Linie die gleiche Länge habe wie in der Verreibung Asche + p mg-% Al; man kann daher für den Wert c schreiben: $c = l_{Na} - L_{Al}$.

Durch algebraisches Summieren dieser drei Mittelwerte erhält man die Längendifferenz $l_{Na} - l_{Al}$:

$$\begin{aligned} l_{Ca} - l_{Al} &= a \text{ mm} \\ L_{Al} - l_{Ca} &= b \text{ „} \\ l_{Na} - L_{Al} &= c \text{ „} \\ \hline l_{Na} - l_{Al} &= (a + b + c) \text{ mm}. \end{aligned}$$

Dieser Wert $(a + b + c)$ ergibt aus der Eichkurve den ersten Näherungswert x_1 mg-% für die gesuchte Al-Konzentration in der Knochenasche.

[1]) Siehe Photogramme, S. 17, 18 u. 21. Die der Arbeit beigegebenen Photogramme dienen zur Veranschaulichung der ausgewählten Linien, ein Ausmessen der Linien wurde nur auf der Platte vorgenommen.

Ein zweiter besserer Näherungswert ergibt sich allein durch Rechnung: Man betrachte nunmehr die Verreibung Asche + p mg-% Al als eine Verreibung mit der Zusammensetzung Asche + $(p + x_1)$ mg-% Al und bestimme aus der Eichkurve den Wert der Längendifferenz $l_{Na} - L_{Al} = c_1$ für die Verreibung Soda + $(p + x_1)$ mg-% Al. Nunmehr erhält man einen besseren Näherungswert x_2 mg-% aus dem Werte $l_{Na} - l_{Al} = (a + b + c_1)$ mm. Diese Korrektur kann man so lange vornehmen, als $c_n \neq c_{n+1}$ ist. Die Al-Konzentration in der Asche läßt sich also bis zu der durch die Versuchsanordnung bedingten Fehlergrenze bestimmen. Die praktische Durchführung dieser Methodik möge an zwei verschiedenen Verreibungen mit den Zusätzen $p_1 = 10$ mg-% Al und $p_2 = 16$ mg-% Al der Knochenasche eines Hundes gezeigt werden.

Tabelle 5. Ausmessung von Knochenaschenaufnahmen mit verschiedenen Al-Zusätzen zur quantitativen Al-Bestimmung.

Asche „rein“ $l_{Ca} - l_{Al} = a$ mm	Asche + p = 10 mg-% Al $L_{Al} - l_{Ca} = b$ mm	Asche + p = 16 mg-% Al $L_{Al} - l_{Ca} = b$ mm
1. 1,55	1. + 0,20	1. 0,20
2. 1,56	2. − 0,25	2. 0,30
3. 1,65	3. + 0,05	3. 0,45
4. 1,52	4. − 0,13	4. 0,35
5. 1,70	5. + 0,08	5. 0,35
6. 1,90		6. 0,35
7. 1,75		7. 0,30
8. 1,85		8. 0,45
9. 1,83		9. 0,23
		10. 0,10
		11. 0,30
Mittelwert: $a = 1{,}70$ mm	$b = -0{,}01$ mm	$b = +0{,}307$ mm

a) Verreibung: $p = 10$ mg-% Al.

1. $l_{Ca} - l_{Al} = a = 1{,}70$ mm
   $L_{Al} - l_{Ca} = b = -0{,}01$ „
   $l_{Na} - L_{Al} = c = 1{,}20$ „ (aus der Eichkurve für Soda + 10 mg-% Al)
   $l_{Na} - l_{Al} = +2{,}89$ mm: aus der Eichkurve ergibt sich die Al-Konzentration
   1. Näherungswert: $x_1 = 3{,}55$ mg-%.

2. $p_1 = (p + x_1)$ mg-% = 13,55 mg-%
   $a + b = 1{,}69$
   $c_1 = +0{,}92$ (aus der Eichkurve für Soda + 13,55 mg-% Al)
   $l_{Na} - l_{Al} = +2{,}61$ mm
   2. Näherungswert: $x_2 = 4{,}15$ mg-%.

3. $p_2 = (p + x_2)$ mg-% = 14,15 mg-%
   $a + b = 1{,}69$
   $c_2 = 0{,}86$
   $l_{Na} - l_{Al} = 2{,}55$ mm
   3. Näherungswert: $x_3 = 4{,}30$ mg-%.

Eine weitere Verfeinerung ist nicht mehr möglich.

Konzentration der Knochenasche = 4,30 mg-%.

b) Geht man von der höheren Verreibung $p = 16$ mg-% Al aus, so ist bereits schon der zweite Näherungswert die endgültige Lösung:

$p = 16$ mg-%, 1. Näherungswert: $x_1 = 3{,}85$ mg-%.

$p_1 = p + x_1 = 19{,}85$ mg-%. 2. Näherungswert: $x_2 = 4{,}30$ mg-%.

Beide Verreibungen führen also zu dem gleichen Ergebnis.

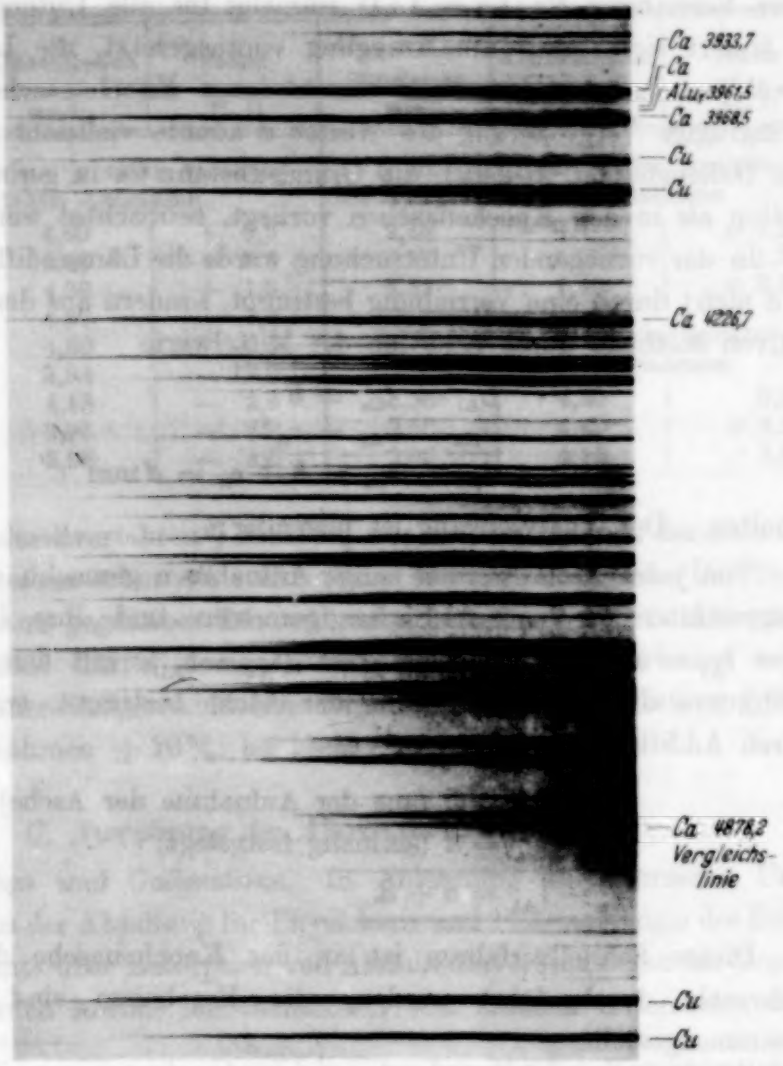


Fig. 7. Knochenasche 0,0043 % Al.

3. Schnellanalyse für Reihenuntersuchungen von Aschen mit der gleichen Grundsubstanz, aber sonst beliebiger Zusammensetzung. In Anlehnung an die quantitative Methode läßt sich ein Verfahren herleiten, das im besonderen Reihenuntersuchungen von Aschen einfach gestaltet, deren Zu-

sammensetzung verschieden, deren Grundsubstanz aber die gleiche ist. Dieses Verfahren basiert ebenfalls (siehe S. 11) auf weitgehender Konzentrationsunempfindlichkeit der Linien der Grundsubstanz eines Stoffes bei konstanter elektrischer Anregung[1]). Legt man im vorliegenden Falle das Intensitätsverhältnis der beiden ausgewählten Linien (Koppelungspaar) der beiden Grundsubstanzen (s. S. 18) durch Angabe ihrer Längendifferenz $(l_{Na} - l_{Ca}) = d$ (z. B. durch etwa sechs spektrographische Aufnahmen einer Verreibung Na : Ca = 1 : 1) einmalig für alle Untersuchungen fest, so ändert sich, konstante Anregung vorausgesetzt, die Länge der ausgewählten Ca-Linie innerhalb verschiedener Knochenaschen nicht (eine geringfügige Vergrößerung des Wertes d könnte vielleicht in den Aschen von Gallensteinen, in denen die Grundsubstanz Ca in geringerer Konzentration als in den Knochenaschen vorliegt, beobachtet werden).

In der vorliegenden Untersuchung wurde die Längendifferenz $l_{Na} - l_{Ca} = d$ nicht durch eine Verreibung bestimmt, sondern aus der exakt quantitativen Methode durch Addition der Mittelwerte

$$\begin{aligned} L_{Al} - l_{Ca} &= b \\ l_{Na} - L_{Al} &= c_n\ ^{2}) \\ \hline l_{Na} - l_{Ca} &= b + c_n = d\,\text{mm} \end{aligned}$$

erhalten. Der Analysengang ist folgender:

Von jeder Asche werden einige Aufnahmen gemacht, die Längen der ausgewählten Ca- und Al-Linien gemessen und ihre Längendifferenz $l_{Ca} - l_{Al} = a$ gemittelt. Der Wert $(l_{Na} - l_{Al})$, mit dem man aus der Eichkurve die Al-Konzentration der Asche bestimmt, ergibt sich dann durch Addition der Differenzen:

$$\begin{aligned} l_{Ca} - l_{Al} &= a \text{ (aus der Aufnahme der Asche)} \\ l_{Na} - l_{Ca} &= d \text{ (einmalig festgelegt)} \\ \hline l_{Na} - l_{Al} &= a + d. \end{aligned}$$

Dieses Schnellverfahren ist an der Knochenasche des Hundes I[3]) mehrmals durchgeführt worden, die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Aus der quantitativen Methode ergab sich der Wert für $(l_{Na} - l_{Ca}) = d$ zu

$$d = 0{,}85\ \text{mm}.$$

---

[1]) Eine merkliche Konzentrationsempfindlichkeit der Linien eines Elementes beginnt im allgemeinen unterhalb einer Konzentration von 10%, häufig sogar erst in der Größenordnung von 1%. — [2]) Aus dem besten Näherungswert, siehe S. 20 u. 21. — [3]) Siehe auch S. 25, Tabelle 7.

Die Ergebnisse für die Knochenasche in Tabelle 5, Spalte 1, wurden als Einzelmessungen zur Aufstellung der Längendifferenzen $a = l_{Ca} - l_{Al}$ benutzt. Im ersten Teil der Tabelle 6 findet man die Al-Konzentrationen und ihre Fehler bei nur je einer Aufnahme der Asche, in den beiden anderen Teilen sind jedesmal je drei bzw. vier Werte für $(l_{Ca} - l_{Al})$ aus den neun Aufnahmen wahllos herausgegriffen und gemittelt worden.

Tabelle 6. Aluminiumbestimmung in Knochenaschen nach dem Schnellverfahren.

$l_{Na} - l_{Al}$ mm	Konzentration mg-%	Fehler % [1]	$(l_{Na} - l_{Al})$ Mittelwert mm	Konzentration mg-%	Fehler % [1]
1. Al-Gehalt aus je einer spektrographischen Aufnahme			2. Al-Gehalt aus je drei spektrographischen Aufnahmen		
2,41	4,60	+ 6,5	2,48	4,4	+ 2,3
2,42	4,60	+ 6,5	2,57	4,25	− 1,2
2,51	4,38	+ 1,8	2,51	4,45	+ 3,4
2,38	4,67	+ 7,9			
2,56	4,30	0,0	3. Al-Gehalt aus je vier spektrographischen Aufnahmen		
2,76	3,84	− 12,0			
2,61	4,18	− 2,9	2,55	4,30	0,0
2,71	3,95	− 8,9	2,50	4,40	+ 2,3
2,69	3,98	− 8,0	2,65	4,15	− 3,6

Dieses Schnellverfahren[2]) kann bei nur drei Aufnahmen der zu analysierenden Substanz schon als recht genau bezeichnet werden. Der Fehler dieses Verfahrens gegenüber dem wahrscheinlichsten Wert aus der quantitativen Methode dürfte demnach folgendermaßen anzunehmen sein[3]).

Bei nur einer einzigen Aufnahme der zu analysierenden Substanz ± 20%, bei drei Aufnahmen ± 10%, bei sechs Aufnahmen ± 5%.

C. Ausführung der Aluminiumbestimmungen.

1. Knochen und Gallensteine. In Anlehnung an chemische Untersuchungen aus der Abteilung für Physiologie und Pharmakologie des Reichsgesundheitsamts über Resorption von Aluminiumverbindungen im Organismus (19) wurden sowohl Knochenaschen von Hunden untersucht, denen

[1]) Gibt die prozentuale Abweichung der betreffenden Konzentration von der wahrscheinlichsten Konzentration 0,0043% aus der exakt quantitativen Methode an (siehe S. 20 u. 21). — [2]) Die quantitative Methode sowie das Schnellverfahren läßt sich nach Aufstellung einer Eichkurve auch auf andere Elemente anwenden. — [3]) Bei Aschenkonzentrationen unterhalb 2 mg-% wird der Fehler größer, da jetzt die Länge der Aluminiumlinie so klein wird, daß das Ende der Linie im Bereiche größerer Grundschwärzung liegt; bei der Konzentration 1 mg-% dürfte der Fehler etwa doppelt so groß sein (siehe auch S. 16).

zur Nahrung ständig Aluminium[1]) zugesetzt wurde, als auch die Aschen verschiedener Knochen eines in der üblichen Weise gefütterten Hundes; die Aschen von zwei Hunden wurden nach der ersten Methode untersucht; die übrigen Aschen (Knochen und Gallensteine) wurden mit Hilfe des Schnellverfahrens unter Benutzung des errechneten Wertes für $(l_{Na} - l_{Ca})$ (siehe S. 22) untersucht.

Die Knochen wurden in Quarzschalen unter wenig Zugabe rauchender Salpetersäure verascht, die Aschen des Hundes IV wurden aus der Quarzschale herausgekratzt und im Achatmörser zwei Stunden lang verrieben und, wie früher beschrieben, spektrographisch aufgenommen; die Aschen der Hunde I bis III wurden (für chemische Untersuchungen) jede in 50 cm³ heißer Salzsäure[2]) gelöst und auf 300 cm³ mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Zur spektrographischen Untersuchung wurde 1 cm³ dieser Lösung in einer Platinschale eingedampft, die getrocknete Asche zwei Stunden lang verrieben und dann spektrographisch untersucht. Der Blindwert, d. i. der Aluminiumgehalt in den verwendeten 50 cm³ HCl und 250 cm³ H_2O, wurde besonders bestimmt.

Die zusätzliche Aluminiumkonzentration der Asche betrug durch
50 cm³ HCl: 0,025 mg-%
250 cm³ H_2O: 0,004 mg-%
Also der Blindwert: 0,03 mg-%.

Dieser Blindwert ist so gering, daß er im folgenden nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Die spektrographischen Ergebnisse der Aschenuntersuchung sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Für biologische, physiologische, pharmakologische u. ä. Fragen ist es oft von Interesse, die kleinste noch bestimmbare Menge eines Metalles zu kennen, besonders dann, wenn nur geringfügige Substanzmengen zur Untersuchung zur Verfügung stehen. Bei der Al-Bestimmung beträgt der Substanzverbrauch für eine Aufnahme etwa 20 mg, die kleinste noch bestimmbare Konzentration in den Aschen von Knochen und Gallensteinen 0,5 mg% (bei Aschen mit geringem Ca-Gehalt beträgt die Nachweisgrenze 0,1 mg%), daher beträgt die kleinste noch quantitativ bestimmbare Al-Menge 0,1 γ.

2. *Organaschen* (20) (21) (22). Außer Aschen, deren Grundsubstanz Ca ist, wurden noch eine Reihe Organaschen auf ihren Al-Gehalt untersucht, deren Grundsubstanz nicht Ca ist.

---

[1]) Als Chlorid und Hydroxyd. — [2]) Marke Kahlbaum, „spezifisches Gewicht 1,126/1,127; etwa 25% für forensische Zwecke".

Tabelle 7.

a) Al-Bestimmung in verschiedenen Knochenaschen (22).

Herkunft der Asche	Hund gefüttert mit [1])	Angewandtes Verfahren	Verreibung mg-%	Al-Konzentration [2]) der Asche mg-%	Al-Konzentration [2]) des frischen Organs mg-%
Hund I	$AlCl_3$	quantitativ	16	4,3	—
		„	10	4,3	—
Hund II	$Al(OH)_3$	quantitativ	10	1,2	—
Hund III . . .	$AlCl_3$	Schnellverfahren 9 Aufnahmen	10	4,4	—
Hund IV. . . . Schädelknochen	Nahrung normal	Schnellverfahren 6 Aufnahmen	—	2,8	1,35
Röhrenknochen . (Diaphyse)	—	Schnellverfahren 6 Aufnahmen	—	1,37	0,39
Röhrenknochen . (Epiphyse)	—	Schnellverfahren 6 Aufnahmen	—	1,32	0,37

b) Al-Bestimmung in Gallensteinen [3]) (23) nach dem Schnellverfahren.

Art der Asche	Al-Konzentration der Asche mg-%	Al-Konzentration des Gallensteines mg-%
Stein I { Kern	1,5	0,082
Stein I { Rinde	5,4	0,24
Stein II: Mehrere kleine Steine . .	2,9	0,12

Von den in den Organaschen stets auftretenden metallischen Elementen Na, K, Mg, Ca, Fe bilden Na und K den Hauptanteil, jedoch treten diese beiden Metalle in jedem Organ in verschieden großer Konzentration auf; so herrscht z. B. im Blute Na vor, im Muskel, Herz und Leber dagegen K und in Niere und Gehirn sind beide Elemente in angenähert gleicher Konzentration enthalten [4]).

[1]) Über Fütterung der Hunde mit verschiedenen Aluminiumsalzen siehe J. Führer, Biochem. ZS. **265**, 172, 1933. — [2]) Bei den mit Aluminiumsalzen gefütterten Hunden findet, wie man aus der Tabelle 7a ersieht, keine wesentlich erhöhte Ablagerung von Aluminium in den Knochen statt (vgl. auch J. Führer, l. c.). — [3]) Die Gallensteine (vom Menschen) verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Oberregierungsrat Prof. Dr. Busch. Stein I war ein Kombinationsstein mit Cholesterinkern; die übrigen Steine waren facettierte Steine. — [4]) W. Heubner, „Mineralbestand des Körpers" in Bethe, Handb. d. Normalen und Pathologischen Physiologie XVI/2, S. 1419ff., 1931, und zwar die dort zitierten Angaben verschiedener Autoren.

Um die spektrographische Untersuchung solcher Organaschen bezüglich der Grundsubstanz möglichst einfach zu gestalten, wurden Asche—Sodaverreibungen (1 : 1 bis 1 : 8) hergestellt; in diesen Verreibungen war nun Na die Grundsubstanz. In den spektrographischen Aufnahmen wurden die Längen der Na-Linie 4393 Å und der Al-Linie ausgemessen; ihre Längendifferenz $l_{Na} - l_{Al}$ ergab dann aus der Eichkurve unter Berücksichtigung des Verreibungsgrades die gesuchte Konzentration der Organasche. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Al-Bestimmung in verschiedenen Organen eines Hundes[1]).

Organ	Al-Konzentration der Asche mg-%	Al-Konzentration des frischen Organs mg-%
Lunge ····)	38,2	0,27
Herz ···)	3,68	0,034
Leber ··)	2,80	0,029
Muskel ·)	5,60	0,099
Blut ·)	1,65	0,008
Galle ·)	4,4	0,052
Niere	kleiner als 0,1	kleiner als 0,001
Gehirn ·)	kleiner als 0,5	0,001 bis 0,002
Knochen und Gallensteine (s. Tabelle 7)	geschätzt 0,1 bis 0,2	

Sodaverreibungen ·) 1 : 1, ··) 1 : 2, ···) 1 : 3, ····) 1 : 8.

Die kleinste noch bestimmbare Al-Menge beträgt hier 0,02 γ. [Nachweisgrenze (siehe S. 16) 0,1 mg-% [2]) $\pm$ 50 %.]

Ein Vergleich mit neueren Versuchsergebnissen aus chemischen Analysen über den Al-Gehalt in Organen von Hunden, die im Reichsgesundheitsamt ausgeführt wurden, ergibt Unterschiede von z. T. einer Zehnerpotenz (19). Es wurden daher einige Kontrollversuche an Leberasche des Hundes IV und an leicht zu beschaffendem Pferdefleisch chemisch[3]) und spektrographisch durchgeführt, einige Ergebnisse seien hier wiedergegeben.

---

[1]) Der Al-Gehalt in Organen mit weniger als 10 mg Asche konnte mit dieser Methode nicht mehr genau bestimmt werden. — [2]) Bei einer Verreibung der Asche mit Soda im Verhältnis 1 : 1 beträgt die Nachweisgrenze 0,2 mg-% und die kleinste noch bestimmbare Al-Menge 0,04 γ. — [3]) Die chemische Untersuchung wurde entgegenkommenderweise von Herrn Dr. Wührer ausgeführt.

Tabelle 9[1]). Gegenüberstellung chemischer und spektrographischer Al-Bestimmungen in denselben Organen.

Organ	Vorbehandlung der Asche	Aluminiumgehalt des frischen Organs	
			mg-%
Hundeleber	—	chemisch	1. < 0,08
			2. < 0,08
		spektrographisch	0,029
Pferdefleisch	Die Asche wurde nach der chemischen Vorschrift [Wührer (19)] aus der Quarzschale mit heißer H Cl herausgelöst, die spektrographische Untersuchung erfolgte wie bei den in H Cl gelösten Aschen (siehe S. 24).	chemisch	etwa 0,07
		spektrographisch	0,13
Pferdefleisch	Die Asche wurde aus der Quarzschale mit einem verchromten Spatel herausgeschabt, im Achatmörser 2 Stunden lang verrieben und dann für beide Untersuchungen geteilt.	chemisch	0,10
		spektrographisch	0,12

Ein bemerkenswerter Unterschied in den Versuchsergebnissen der beiden Methoden hinsichtlich der Größenordnung der Al-Konzentration ist hier nicht vorhanden. Die Ergebnisse der Kontrollversuche stimmen, wie man aus der Tabelle 9 ersieht, ausreichend gut überein. Die abweichenden Befunde in den Aschen der Hundeorgane, die zur chemischen Analyse in den Jahren 1932/33 verwendet wurden, gegenüber den Organaschen des hier benutzten Hundes, dürften daher auf Schwankungen im Aluminiumgehalt der Organe zurückzuführen sein, wie sie auch von Lehmann (17) je nach Herkunft des Versuchstieres beobachtet wurden.

Zusammenfassung.

1. Für Aschen mit großem Na-Gehalt (Na : Grundsubstanz) wurde im Konzentrationsbereich von 0,02 bis 0,0005 % Al eine Eichkurve (Al-Konzentration in Abhängigkeit vom Intensitätsverhältnis der beiden für Al und Na ausgewählten Spektrallinien $\lambda_{Al} = 3961{,}5$ Å und $\lambda_{Na} = 4393$ Å) aufgestellt; es gelang, die für diese Vergleichsmethode notwendigen homo-

[1]) Die chemisch und spektrographisch ausgeführten Parallelversuche zeigten außerdem, daß die spektrographische Methode wesentlich genauer und um fast 2 Zehnerpotenzen empfindlicher ist: Die Grenze der angewendeten chemischen (19) Al-Bestimmung liegt etwa bei 0,08 mg-%, bezogen auf frisches Organ, die Grenze der spektrographischen Methoden für Organaschen bei 0,001 mg-% (siehe auch S. 16).

genen Verreibungen mit Konzentrationsschwankungen von weniger als 0,0001 % herzustellen.

Unter Benutzung dieser Eichkurve wurde der Al-Gehalt in Aschen von Hundeorganen bestimmt; die Nachweisgrenze betrug für Aschen 0,0001 % und die kleinste durch Extrapolation noch bestimmbare Al-Menge 0,02 γ.

2. Für Aschen mit anderer Grundsubstanz als Na (z. B. Ca) wurde unter Benutzung der einmalig aufgestellten Eichkurve (siehe unter 1) für die Bestimmung des Aluminiums die absolute Methode der homologen Linienpaare nach Gerlach und Schweitzer herangezogen.

Die Al-Konzentrationen in Knochenaschen (Grundsubstanz: Ca) konnten in mehreren Serien (von je sechs Aufnahmen) hiernach mit nur geringfügigen Schwankungen der Mittelwerte bestimmt werden; die Nachweisgrenze betrug 0,0005 % und die kleinste noch bestimmbare Al-Menge 0,1 γ.

3. Für Reihenuntersuchungen von Aschen biologischer Materialien und sonstiger Stoffe mit gleicher Grundsubstanz aber im übrigen beliebiger, Zusammensetzung, eignet sich das ferner ausgearbeitete Schnellverfahren besonders gut; so konnte z. B. die Al-Konzentration einer Asche in mehreren Serien von je drei Aufnahmen mit Abweichungen der Mittelwerte um höchstens $\pm$ 6 % vom wahrscheinlichsten Wert angegeben werden.

Hiermit wurde der Al-Gehalt in Aschen von Knochen (0,001 bis 0,004 %) und Gallensteinen (0,0015 bis 0,005 %) bestimmt.

4. Diese auf Intensitätsmessungen charakteristischer Spektrallinien sich stützenden quantitativen Methoden gestatten, Aluminium in den Aschen von Organen, Knochen und Gallensteinen unter den beschriebenen Versuchsbedingungen mit großer Genauigkeit und bei Anwendung der unter 1. und 3. angegebenen Verfahren auch schnell zu bestimmen. Auf diese Weise wurden weitere Werte für den Gehalt des Tierkörpers an Aluminium (Tabellen 7 und 8) gewonnen.

Dem Reichsgesundheitsamt und seinem Präsidenten bin ich für Arbeitsplatz und Arbeitsmöglichkeit in der Abteilung für Pharmakologie und Physiologie zu großem Dank verpflichtet. Insbesondere hat mir Herr Dr. med. G. Kärber seine medizinischen und naturwissenschaftlichen Erfahrungen und Kenntnisse jederzeit in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt.

Die Untersuchungen wurden im Juli 1934 abgeschlossen.

Literaturverzeichnis.

Der logarithmische Sektor. 1) G. Hamburger u. L. Holst, ZS. f. wiss. Photographie, Photophysik und Photochemie **17**, 265, 1918. — 2) G. Scheibe u. A. Neuhäusser, ZS. f. angew. Chem. **41**, 1218, 1928. — 3) F. Twyman u. F. Simon, Transact. Opt. Soc. Amer. **31**, 169, 1929/30. — 4) E. v. Angerer, Wissenschaftliche Photographie, Kap. V, 2 d, 1931. — 5) Walther Gerlach u. Werner Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse. II. Kap. 3 d, 1933. — 6) Walther Gerlach u. E. Schweitzer, Die chemische Emissions-Spektralanalyse. I. S. 102, 1930. — 7) F. Twyman u. S. C. Hitchen, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 72, 1931.

Aluminiumbestimmungen und sonstige einschlägige Arbeiten. 8) R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **76**, 396, 1932. — 9) H. Muro Fox u. Hugh Ramage, Proc. Roy. Soc. London (B) **108**, 1931. Im Flammenbogen kann Al nicht nachgewiesen werden. — 10) Dee Tourtellotte u. O. S. Rask, Industr. and engin. chemistry **3**, 97, 1931. Spectrographic determination of Al in biological ashes. — 11) Fritz Löwe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners, 1933, Analysentabelle Nr. 9: Analysentabelle für Al in Messing von 2 bis 0,01%. — 12) H. Geiger u. K. Scheel, Handb. d. Phys. XIX, Kap. 8, Ziff. 9, 1928. — 13) Walther Gerlach u. Werner Gerlach, l. c. S. 3ff., 54ff. — 14) Willmar Schwabe, Homöopathisches Arzneibuch, S. 17, § 7, 1924. — 15) Fr. Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Phys., 16. Aufl., S. 2 u. 3, 1930 und Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. III, S. 498, 500, 1928. — 16) Walther Gerlach u. E. Schweitzer, l. c., Kap. II. — 17) K. B. Lehmann, Aluminiumbestimmung und Aluminiumgehalt von Nahrungsmitteln; Arch. f. Hyg. u. Bakt. **106**, 309, 1931, Tabelle 10, Tierische Stoffe. — 18) Walther Gerlach u. E. Schweitzer, l. c. I, Kap. V, c. — 19) J. Wührer, Biochem. ZS. **265**, 169, 1933; Arch. f. Hyg. **112**, 198, 1934. — 20) Shinichi Okajimi, Acta Scholae medicinalis, Kioto **13**, 417, 1930/31. — 21) Chr. Zbinden, Lait **11**, 113—123, 1931. Vevey, Schweiz, Nestlé und Anglo-Swiss Condensed Milk Co. Al wurde in kleinen Mengen qualitativ nachgewiesen. — 22) E. W. Schwartze, Gerald J. Cox, Richard B. Unangst, F. J. Murphy, Helen B. Wigman, Journ. Amer. Med. Ass. **101**, 1722, 1933, fanden chemisch in den Knochen von Meerschweinchen 0,05 bis 0,1 mg-% Al. — 23) Zu den Al-Analysen in Gallensteinen von M. Gonnermann, Hoppe-Seylers ZS. **111**, 32, 1920; vgl. die Kritik von J. Wührer, l. c. S. 171; im übrigen G. Kärber, Arch. f. exper. Path. u. Pharm. **173**, 699, 1933.

Die Temperaturabhängigkeit der Kegeldruckhärte der Metalle. I.

Von **J. Engl** und **G. Heidtkamp** in Berlin.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1935.)

Es wird eine Anordnung angegeben, mit der die Kegeldruckhärte von Metallen bis zu einer Temperatur von etwa 1900° C untersucht werden kann. Die Prüfkegelspitze ist aus einem synthetischen Korundeinkristall hergestellt und in einen Sinterkorundstab eingesintert. Die Kegeldruckhärte von polykristallinem Kupfer und Kupfereinkristallen wird bis zum Schmelzpunkt untersucht.

1. Einleitung. Zur Untersuchung der Härte von Metallen und ihrer Temperaturabhängigkeit sind bisher verschiedene Verfahren benutzt worden, die im folgenden kurz besprochen werden sollen. Ludwik[1]) hat das statische Verfahren der sogenannten Kegeldruckprobe verwendet, bei dem eine Stahlspitze von 90° Kegelwinkel unter Belastung in die zu untersuchende Metallfläche eingedrückt wird. Er hat eine Reihe von Metallen bis zur Temperatur von 600° C untersuchen können. Schischokin[2]) und Agajewa[3]) benutzen die in der Technik verwandte Meßmethode nach Brinell, bei der eine Stahlkugel in die Metallfläche eingedrückt wird. Ihre Untersuchungen an Metallen mit niederem Schmelzpunkt wurden bis zu einer Temperatur von 300° C durchgeführt. Sauerwald und seine Schüler[4]) haben die dynamische Methode der Härteuntersuchung durch Messung des Rücksprunges einer aus bestimmter Höhe auf die Probe fallenden Stahlkugel ausgearbeitet und haben Temperaturen von 1000° C erreicht. Eine ältere Arbeit ist die Untersuchung von Kuerth[5]), der ebenfalls die statische Methode der Kugeldruckprobe benutzte. Die gleiche Methode verwendete Kiyosi Ito[6]), aber nur in einem Temperaturbereich von — 50 bis + 150° C.

Ein Ziel, das wir uns in unserer Arbeit setzten, war die Verfolgung der Härte bis zu möglichst hohen Temperaturen, und zwar auch an härteren Stoffen, besonders im Hinblick auf das Interesse, das die Werkstoffwissenschaft an dem Verhalten solcher Stoffe bei höheren Temperaturen

---

[1]) P. Ludwik, ZS. f. phys. Chem. **91**, 232, 1916. — [2]) W. Schischokin, ZS. f. anorg. Chem. **189**, 263, 1930. — [3]) W. Schischokin u. W. Agajewa, ebenda **193**, 237, 1930. — [4]) F. Sauerwald u. K. Knehans, ebenda **140**, 227, 1924; K. Knehans, Dissertation, Breslau 1924; F. Sauerwald, Metallwirtschaft **8**, Nr. 39, 1929; ZS. f. anorg. Chem. **131**, 57, 1923. — [5]) A. Kuerth, ZS. d. Ver. deutsch. Ing. **53** [1], 209, 1909. — [6]) Kiyosi Ito, Sc. Rep. Tôhuku Imp. Univ. **12**, No.2, 1923.

hat. Für die Durchführung der Untersuchung stand uns ein technischer Härteprüfer, hergestellt von der Gesellschaft für Feinmechanik, Mannheim, zur Verfügung, bei dem mit der statischen Methode des Eindrucks eines Prüfwerkzeugs in die Probe gearbeitet wird. Da wir sehr verschieden große Eindrücke bei der Veränderlichkeit der Härte im Temperaturbereich zu erwarten hatten, zogen wir die von Ludwik bereits vorgeschlagene Form einer Kegelspitze vor, und zwar von 120° Kegelwinkel, die bei verschiedenen Eindringtiefen eine Ähnlichkeit der Bedingungen gewährleistet im Gegensatz zur Kugeldruck- oder -fallmethode.

2. Die Meßanordnung. Die Anordnung ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Der Prüfkegel K wird vermittelst des ungleicharmigen Hebels B in die Probe M eingedrückt. Der Drehpunkt des Hebels ist die Schneide S_1, der Druck wird erzeugt durch Belastung des Hebels an der Schneide S_3 mit den Gewichten G. Der Apparat ist eingerichtet für Drucklasten von 15,6 bis 250 kg. Die Messung wird so durchgeführt, daß zunächst die Spitze des Prüfkegels K durch Hochkurbeln des Tellers T gegen die Probe mit einer Vorlast von 10 kg gedrückt wird; es kann dann die Hauptlast mit den Gewichten G auf die Schneide S_3 des Balkens B gelegt werden, und zwar mit einer durch eine Ölbremse regulierbaren Geschwindigkeit. Die Eindringtiefe der Prüfspitze K wird durch eine Meßuhr U mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,001 mm direkt gemessen. Wir haben den Apparat noch etwas abgeändert, so daß durch Kompensation des Balkengewichtes B die Vorlast bis auf 3 kg und die gesamte Drucklast bis auf 8,6 kg vermindert werden konnte.

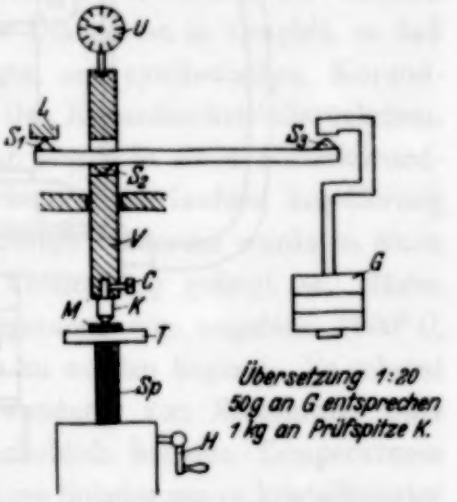


Fig. 1. Schematische Darstellung der Meßanordnung.

Fig. 2 zeigt den elektrischen Ofen, mittels dessen die Probe auf erhöhte Temperatur gebracht wurde. Er besteht im wesentlichen aus einem Kohlerohr K, das am oberen und unteren Rand zwei Kohleplatten P_1 und P_2 als Flansche trägt. In dieses Kohlerohr K ist ein Beobachtungskohlerohr O eingefügt. Um sowohl das Kohlerohr wie auch die Proben vor Oxydation bei den erhöhten Temperaturen zu schützen, mußte der Ofen innen und außen mit Stickstoff gespült werden. Zu dem Zweck ist das Kohlerohr K mit einem Mantel M aus einer hochtemperaturbeständigen keramischen

Masse in einem kleinen Abstand umgeben und dieses wiederum von dem Metallrohr R. Auf der Spindel, mit der der Probenteller des Apparats gehoben werden kann, ist ein Kreuzsupport S angebracht, der dann den Ofen nebst Inhalt trägt. Man kann durch Verschieben des Kreuzsupports in zwei zueinander senkrechten Richtungen die Probe meßbar verschieben

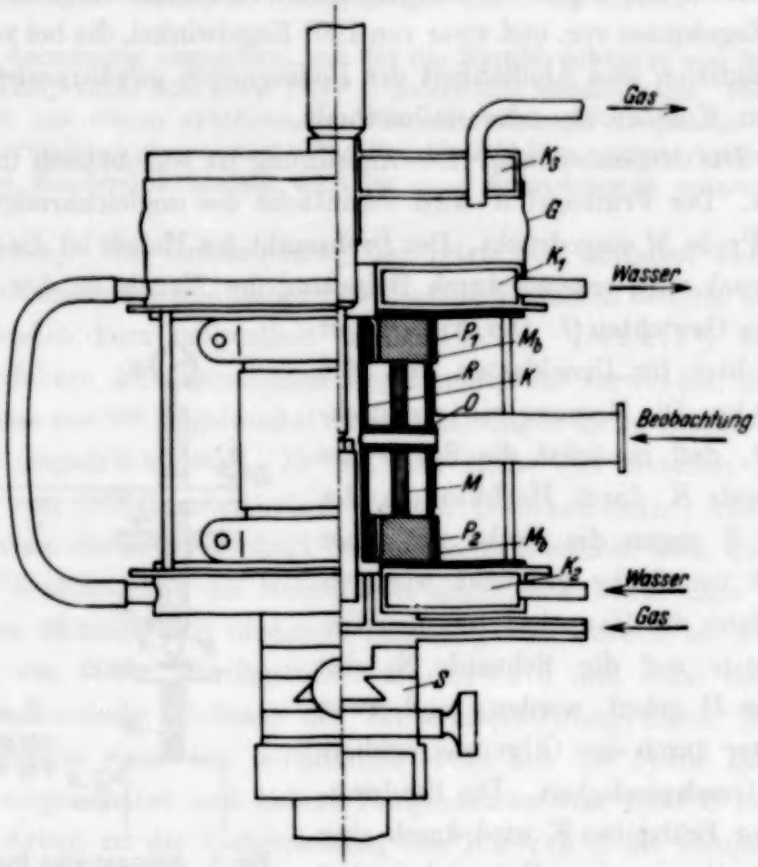


Fig. 2. Schematische Darstellung des Ofens.

und so eine Serie von Eindrücken erzeugen. Der obere und untere Kohleplattenflansch ist durch die Kühlscheiben K_1 und K_2 vom Apparat temperaturisoliert. Auf den Kreuzsupport aufgesetzt ist ein Sinterkorundstab, der auf seiner oberen planen Fläche die zu untersuchende Probe trägt. Sie befindet sich also ungefähr in der Mitte des Ofens, derart, daß durch das Beobachtungsrohr ihre Temperatur und ihr Verhalten während der Untersuchung verfolgt werden kann. Der Metallstab, der die Prüfspitze aufnehmen soll und an seinem anderen Ende die Verbindung mit der Meßuhr herstellt, ist nochmals durch die Kühlvorrichtung K_3 gegen Temperaturerhöhung geschützt. K_1 und K_3 sind gegeneinander beweglich verbunden durch eine Gummimanschette G. Durch entsprechend angebrachte

Bohrungen ist es möglich, den ganzen Ofen unter einem kleinen Überdruck mit Stickstoff zu spülen. Die Stromzufuhr zu dem Ofen geschieht durch Metallbänder *Mb*, die die Kohleplattenflansche umfassen. Der Hohlraum des Ofens hat die Abmessungen $80 \times 15\ mm^2$. Der Ofen braucht bei der Temperatur von 1000° C eine Leistung von ungefähr 800 Watt, bei einer Temperatur von 1800° C ungefähr 1400 Watt. Die Temperaturen der Proben wurden unterhalb 700° C mit einem Eisen—Konstantan-Thermoelement gemessen, das durch das Beobachtungsrohr eingeführt wurde und dessen Lötstelle in eine Bohrung der Probe eingepaßt wurde. Höhere Temperaturen wurden pyrometrisch gemessen, indem ein in der Probe seitlich angebrachtes Loch von passenden Abmessungen mit einem Glühfadenpyrometer beobachtet wurde.

Bis zu einer Temperatur von ungefähr 600° C wurde als Prüfspitze eine Diamantkegelspitze von 120° Kegelwinkel verwendet; bei höheren Temperaturen drohte die Umwandlung des Diamanten in Graphit, so daß die Prüfspitzen von gleichen Abmessungen aus synthetischen Korundeinkristallen hergestellt werden mußten. Das Korundeinkristallstückchen, das vorher passend zurechtgeschnitten war, wurde in einen Sinterkorundstab eingesintert[1]) und dann zum Sinterkorundstab laufend kegelförmig angeschliffen und poliert. Der Sinterkorundstab wiederum wurde in einen Stahlhalter eingekittet. Mittels dieser Vorrichtung gelingt es, Härtemessungen durchzuführen bis zu Temperaturen von ungefähr 1900° C, bei denen Korund (Schmp. 2050° C) weich zu werden beginnt. Es scheint nicht unwahrscheinlich, durch die Verwendung von Zirkonium- oder Thoriumoxyd die Messungen bei noch erheblich höheren Temperaturen durchführen zu können, wenn es gelingt, diese Substanzen in kristallisierter Form zu bekommen und ebenso in Sinterstäbe aus dem gleichen Stoff einzusintern. Wir bemerken hier, daß wir unsere ersten Versuche mit Spitzen aus Sinterkorund machten, die jedoch infolge der Porosität des gesinterten Stoffes zerbrachen, da die Poren mit dem Metall der Probe unter dem hohen Druck ausgefüllt wurden und beim Belasten und Entlasten auf diese Weise die Spitze zerstört wurde.

3. Die Meßmethode. Beim Eindrücken des Prüfkegels in die Probe entsteht ein kegelförmiger Eindruck, dessen Durchmesser mit einem Meßmikroskop in zwei zueinander senkrechten Richtungen ausgemessen und

[1]) Für das Einsintern der Einkristallstückchen in Sinterkorundstäbe sind wir zu großem Dank verpflichtet Herrn Ingenieur R. Reichmann von der Firma Siemens & Halske, der uns eine größere Zahl von Stäben bereitwilligst hergestellt hat.

gemittelt wurde. Der Durchmesser wurde nur auf 0,01 mm genau gemessen wegen des nicht ganz genauen Verlaufs des Eindruckkreises. Die im folgenden gegebenen Härtezahlen sind dann definiert als das Verhältnis der Drucklast P in kg zur Basisfläche des kegelförmigen Eindrucks in qmm:

$$H = \frac{P}{0{,}25\,\pi \cdot d^2}\left[\frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}\right].$$

Da bei verschiedener Härte am selben Präparat sehr verschieden große Eindrücke erhalten werden, muß man zur Erzielung brauchbar großer Eindrücke eine entsprechende Last P wählen. Wir überzeugten uns zuerst, daß im Bereich der verwendeten Eindrucktiefen die nach obiger Formel errechnete Härtezahl H unabhängig von d bzw. P ist, indem wir an verschiedenen Metallen die Konstanz der Härtezahl H bei verschiedenen Belastungen P untersuchten. Diese Konstanz war mit einem mittleren Fehler von $\pm 0{,}8\%$ an Messing und $\pm 0{,}6\%$ an Elektrolytkupfer erfüllt, wenn P von 10 bis 150 kg variiert wurde.

Bei der Messung der Härte bei höheren Temperaturen stellte es sich heraus, daß der Prüfkegel auch bei längerer Belastungsdauer nicht zur Ruhe kommt, sondern immer weiter in das Material eindringt. Diese Erscheinung tritt um so mehr hervor, je weicher die Probe ist.

Um einen Überblick über die Verhältnisse zu bekommen und vor allem um festzustellen, ob der Eindringvorgang eine bestimmte Funktion der Zeit ist, studierten wir die Erscheinung an Blei bei Zimmertemperatur. Es wurde also die Eindringtiefe als Funktion der Zeit bei verschiedenen Belastungen gemessen. Die Zeitabhängigkeit der Härtezahl H ist vor allem dadurch bedingt, daß im Bereich um den Eindruck herum die einzelnen Metallkörner plastisch deformiert werden und die einzelnen Teile der Kristallite in bestimmten Gleitebenen verschoben werden. Diese Deformation und Verschiebung macht sich bei den Eindrücken dadurch geltend, daß das Material längs der Mantelfläche des Kegels schräg nach oben weggeschoben wird und eine Aufwölbung am Eindrucksrand erzeugt. Über diesen Vorgang überlagert sich noch der bekannte Vorgang der Verfestigung infolge der Gleitung und der der Kristallerholung und der der Rekristallisation, die alle temperaturabhängig sind. Ohne auf diese sehr komplizierten Verhältnisse näher einzugehen, möchten wir hier nur feststellen, daß es uns gelang, die Zeitabhängigkeit der Härtezahl durch folgende Interpolationsformel darzustellen:

$$H = H_1 \cdot t^{-n},$$

wobei H_1 und n Konstanten des Vorgangs sind; H_1 ist die Härtezahl nach 1 Minute Belastungsdauer, wenn die Zeit in Minuten gemessen wird. Diese Interpolationsformel gilt im allgemeinen nicht für kleine Zeiten, $t < 0{,}5$ Min. Als ein Beispiel dafür, mit welcher Genauigkeit die genannte Interpolationsformel zutrifft, zeigen wir in Fig. 3 die Abhängigkeit der Härte von polykristallinem Kupfer bei verschiedenen Temperaturen von der Zeit, und

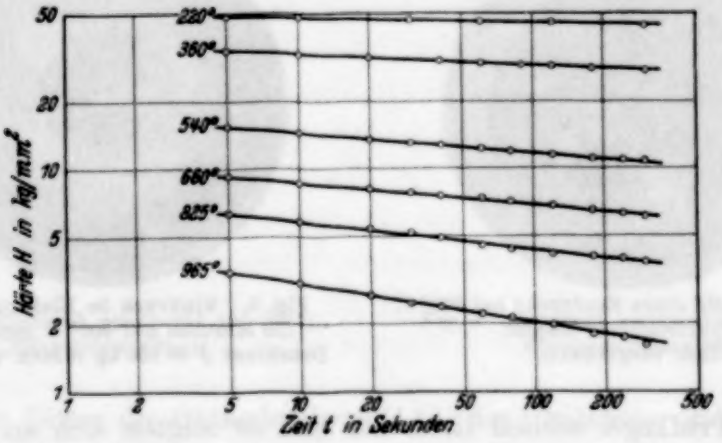


Fig. 3. Die Härtezahl H als Funktion der Zeit für polykristallines Kupfer bei verschiedenen Temperaturen.

zwar in einem Bereich von 5 bis 300 Sekunden. Infolge der gewählten logarithmischen Darstellung müssen sich für den Zusammenhang zwischen Härte und Zeit gerade Linien ergeben, was für alle Temperaturen mit ziemlicher Genauigkeit zutrifft.

Auf diese Weise gelang es, bei verschiedenen Temperaturen untereinander vergleichbare Werte von Härtezahlen H_1 zu messen.

4. Meßresultate an polykristallinem und monokristallinem Kupfer. Das verwendete polykristalline Kupfer war Elektrolytkupfer. Es wurden Plättchen hergestellt von 11 mm Durchmesser und 3,5 bis 4 mm Stärke. Sämtliche Kupferplättchen wurden vor dem Versuch 10 Minuten auf 600° C getempert, damit die Kaltverfestigungen nach Möglichkeit verschwunden waren. Von mehreren Plättchen wurden Schliffe hergestellt, zur Bestimmung der Korngröße. Es zeigte sich, daß etwa von 600° C beginnend eine Kornvergrößerung stattfand, und zwar bildete sich nur um den Eindruck herum ein grobkristalliner Bereich, wie das die Fig. 4 zeigt. Im übrigen Material war die Korngröße von derselben Größenordnung wie bei Zimmertemperatur, nämlich 1000 bis 2000 Körner pro qmm. Fig. 5 zeigt einen Eindruck in 10 Minuten bei 600° C getempertes Elektrolytkupfer bei einer Drucklast von 150 kg. Das Kupfer wurde vor der mikrophotographischen Aufnahme

schwarz gebeizt und dann leicht übergeschliffen, damit die Aufwölbung um den Eindruck herum, von der bereits oben die Rede war, hell erscheint.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde zunächst bei 1005° C die Drucklast aufgelegt und dann die Temperatur gesteigert. Bei 1020° C

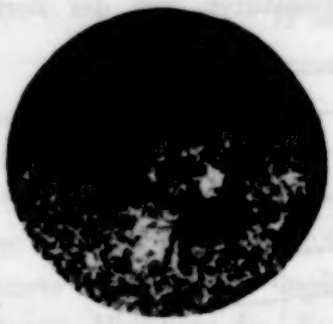


Fig. 4. Schliffbild eines Eindrucks bei 920° C in polykristallines Kupfer (10fach vergrößert).

Fig. 5. Eindruck in Elektrolytkupfer (10 Minuten auf 600° C getempert) Drucklast $P = 150$ kg (6fach vergrößert).

dringt der Prüfkegel schnell tiefer ein und es zeigten sich an der Probe äußerlich Schmelzerscheinungen. Es ist also die Härte bis kurz vor dem Schmelzpunkt noch meßbar, um dann plötzlich auf 0 abzusinken, wie dies schon aus den Resultaten früherer Autoren für andere Metalle bekannt ist.

Fig. 6. Schliffbild eines Eindrucks bei 965° C in einen Einkristall (10fach vergrößert).

Im folgenden wurden dann Kupfereinkristalle untersucht[1]). Die zur Verfügung stehenden Kristalle bestanden aus 98% Kupfer und 2% Silber. Wir erhofften vor allem die Vermeidung einer Kornveränderung. Aber das Resultat war nur teilweise befriedigend. Bei Temperaturen über etwa 850° C zeigte sich um den Eindruck herum gelagert ein polykristalliner Gürtel, dessen Breite mit der Temperatur wuchs (siehe Fig. 6). Unter 850° C konnte an Schliffen, die wir aus Proben mit Eindrücken herstellten, kein derartiger polykristalliner Bereich festgestellt werden.

Das Versuchsmaterial stammte von einem Kupfereinkristallstab von 9 mm Durchmesser und 150 mm Länge. Von diesem Stabe wurde eine Röntgenaufnahme nach der Rückstrahlmethode gemacht und die Achsen-

[1]) Für die Überlassung der Cu-Ag-Einkristalle sprechen wir Herrn Prof. Dr. G. Sachs und der Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., unseren herzlichsten Dank aus.

richtungen graphisch ermittelt[1]). Dann wurden drei Sorten Probeplättchen geschnitten, mit ihren planparallelen Flächen parallel den (001)-Ebenen, den (011)-Ebenen und den (111)-Ebenen. Die Schnitte waren auf etwa 3° genau. Nun ist bei Kupfer wie bei den meisten Metallen mit flächen-

Fig. 7. Eindruck senkrecht auf (001). Zimmertemperatur.

Fig. 8. Eindruck senkrecht auf (011). Zimmertemperatur.

zentriertem Gitter die Oktaederebene (111) die Gleitebene und die Kanten des Oktaeders die Gleitrichtungen. Es ergaben sich daher bei den drei Sorten Probeplättchen verschieden charakterisierte Eindrücke, deren Form

Fig. 9. Eindruck senkrecht auf (011). 800° C.

Fig. 10. Eindruck senkrecht auf (111). Zimmertemperatur.

aus der Lage der Gleitebenen und der Gleitrichtungen im Probeplättchen zu erklären ist. Die Fig. 7, 8, 9 und 10 zeigen die Eindrücke auf die verschiedenen Ebenen. Um die Aufwölbung deutlich zu zeigen, wurden die Proben wieder nach dem Versuch gebeizt und dann leicht übergeschliffen; dadurch erscheinen sie in der Photographie weiß.

---

[1]) Wir sind Herrn Prof. Dr. K. Hermann zu großem Dank verpflichtet für die Bereitwilligkeit, mit der uns die Apparaturen seines Röntgenlaboratoriums für die Orientierungsbestimmung zur Verfügung standen.

Fig. 7 zeigt den Eindruck auf die (001)-Ebene. Bei genauer Betrachtung erkennt man, daß der Eindruck fast quadratisch aussieht, was daran liegt, daß die Aufwölbung nicht gleichmäßig kreisförmig stattgefunden hat. Aus der Lage der Gleitrichtungen (siehe auch Fig. 13, in der die Lage der Oktaederkanten für die drei Präparatorientierungen eingetragen ist) ist die Vierzähligkeit der Aufwölbungen ohne weiteres einzusehen. Fig. 8 und 9 zeigen Eindrücke auf die Rhombendodekaederebene (011) bei Zimmertemperatur und bei 800° C. Man erkennt, daß die Eindrucke ziemlich rechteckig sind, besonders bei tiefer Temperatur; bei der höheren Temperatur sind die Ecken mehr verrundet. Aus Fig. 13a ist die zweizählige Anordnung der Gleitrichtungen für diese Präparatorientierung erkennbar. Fig. 10 zeigt den Eindruck auf die Oktaederfläche (111). Die Gleitrichtungen zeigen hier eine dreizählige Symmetrie (Fig. 13).

In Fig. 11 ist die Härtezahl H_1 für polykristallines Elektrolytkupfer und für Einkristallkupfer (98% Kupfer, 2% Silber) als Funktion der Temperatur T aufgetragen. Die Kurven zeigen, daß für die untersuchten Materialien die Härtezahl monoton mit der Temperatur abnimmt und daß insbesondere die Härtezahl beim Schmelzpunkt eine Unstetigkeitsstelle aufweist. Kurz vor der Schmelztemperatur ergibt sich für Kupfer, was bereits für andere, niedriger schmelzende Metalle bekannt war, eine noch meßbare Härtezahl. Die Kegeldruckhärte, gemessen an verschieden orientierten Einkristallflächen, ist verschieden, und zwar leistet die (111)-Fläche den größten Widerstand gegen das Eindringen der Kegelspitze, die (011)-Fläche ist weniger hart und die (001)-Fläche noch weniger. Zu der Tatsache, daß die in der Figur dargestellte Härtekurve für polykristallines Kupfer kleinere Härtezahlen ergibt, als die Kurve für Einkristalle, ist zu bemerken, daß die Kurven für verschiedenes Material gelten. Das polykristalline Kupfer war rein, wohingegen die Einkristalle aus einer Silberlegierung bestanden. Man kann also aus diesen Differenzen noch keine Schlüsse ziehen. Wir werden in einer zweiten Arbeit auf diese Verhältnisse zurückkommen. Bei Temperaturen über 850° C ist kein Unterschied der Härte innerhalb der Fehlergrenze festzustellen zwischen polykristallinem Kupfer und Kupfereinkristallen. Diese Erscheinung ist zu erwarten, da nach vorherigen Angaben von dieser Temperatur ab durch den Meßvorgang selbst um den Eindruck herum ein polykristalliner Bereich sich ausbildet, so daß die Messungen von dieser Temperatur ab nicht mehr das Verhalten von Einkristallen ergeben können.

Infolge der komplizierten Spannungsverteilung, die beim Eindringen einer Kegelspitze in eine Ebene sich ergeben muß, ist eine genauere Analyse

dieses Eindringens sehr schwierig durchzuführen. Höchstwahrscheinlich wird auch die Leichtigkeit des Eindringens, also die Härtezahl, bei verschieden orientierten Einkristallflächen abhängen von der Größe des Kegelwinkels.

Im folgenden soll durch eine ganz rohe Abschätzung qualitativ die Verschiedenheit der Härtezahl bei verschieden orientierten Einkristallflächen

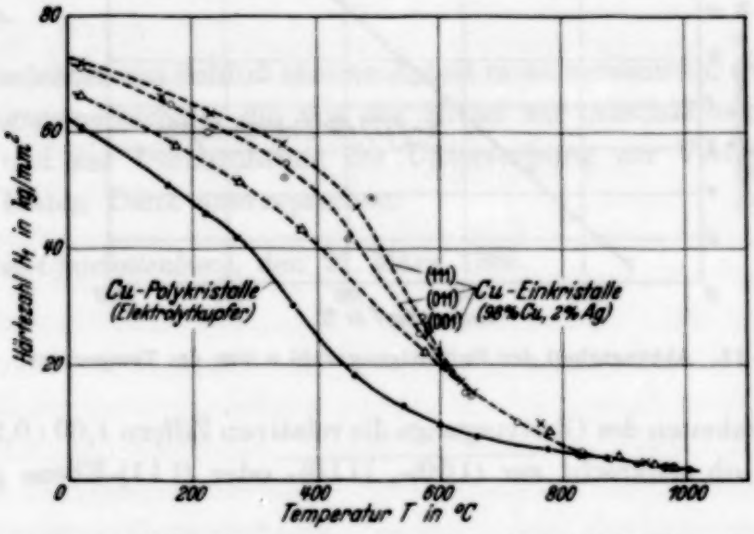


Fig. 11. Temperaturabhängigkeit der Härtezahl H_1 für polykristallines Elektrolytkupfer und Einkristallkupfer (98 % Cu, 2 % Ag).

abgeleitet werden. In Fig. 13a sind in stereographischer Projektion dargestellt die Durchstichpunkte der Oktaederkanten mit der Einheitskugel (die Oktaederkanten sind die Gleitrichtungen), und zwar in den drei Fällen, bei denen die Druckrichtung senkrecht zur (001)-, zur (011)- und zur (111)-Ebene steht. Die Papierebene ist die Präparatenfläche. Die in die Präparatenfläche eindringende Spitze hat die Form eines Kegels mit 120° Öffnungswinkel. Die Gleitebenen, die unter $\pm$ 45° zu den Tangentialebenen des Kegels liegen, also Kegelflächen von 30° und 310° Öffnungswinkel einhüllen, würden die Ebenen sein, in denen der Gleitung der geringste Widerstand entgegengesetzt wird. Wie aus der Figur ersichtlich, liegen für die verschieden orientierten Präparate die nächsten Gleitrichtungen in verschiedenem Abstand von den stark ausgezogenen Kreisen mit 15° und 75° Radius. Diese Kreise sind der geometrische Ort für die Pole der oben genannten Gleitebenen geringsten Widerstandes. Die durch die Kristallstruktur gegebenen Gleitrichtungen sind auch in verschiedener Zahl vorhanden. Um Ziffern für die Gleitmöglichkeit in den verschiedenen Fällen zu bekommen, multiplizieren wir die Summe der Kosinus der kleinsten

Winkeldifferenzen zwischen Gleitrichtung und 15^0 bzw. 105^0 (siehe Fig. 13b) mit der Anzahl der Gleitrichtungen, die für die Oktaederfläche drei und für die Würfel- und Rhombendodekaederfläche je vier ist. So ergeben sich

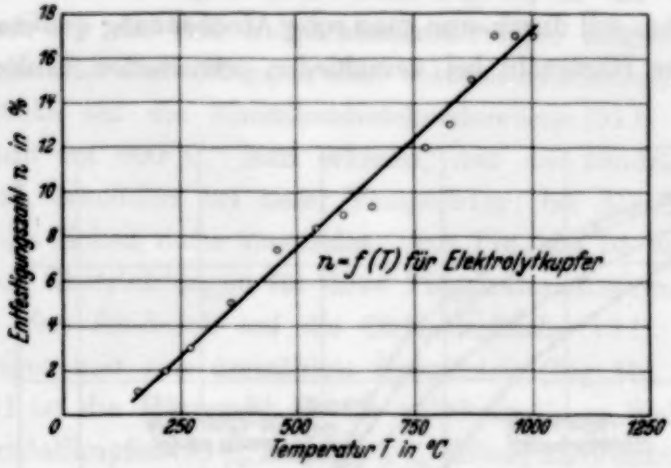


Fig. 12. Abhängigkeit der Entfestigungszahl n von der Temperatur.

für die Möglichkeiten des Gleitvorgangs die relativen Ziffern 1,00 : 0,97 : 0,72, je nachdem, ob senkrecht zur (100)-, (110)- oder (111)-Ebene gedrückt

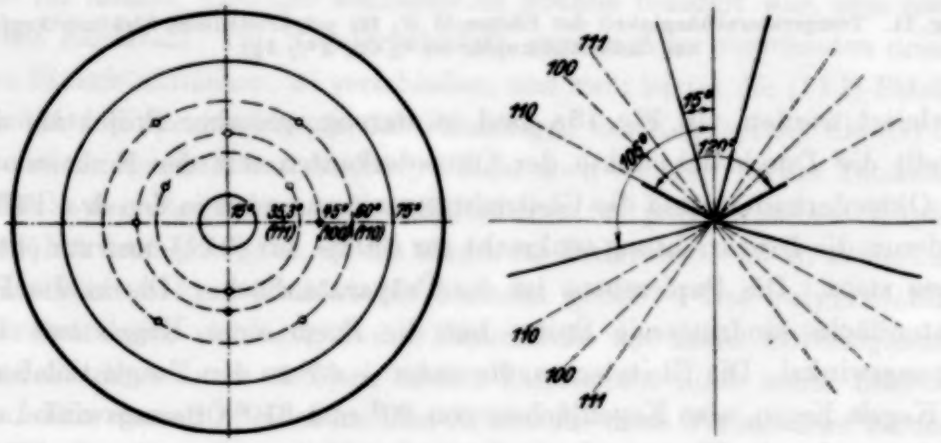


Fig. 13. Stereographische Projektion der Gleitrichtungen der verschieden orientierten Kupfereinkristallproben.

wird. Aus dieser sehr rohen Abschätzung ergibt sich also auch, daß die Oktaederebene jedenfalls bei der gewählten Form der Kegelspitze die härteste sein wird und die Würfelebene die weichste.

Oben wurde mitgeteilt, daß die Zeitabhängigkeit der Härtezahl durch eine Interpolationsformel darstellbar war, wobei der Exponent n der Formel ein Maß für die prozentuale zeitliche Änderung der Härtezahl

ist. n ist also ein Maß für die beim Material durch den Meßvorgang auftretende Entfestigung; wenn keine Entfestigung auftritt, ist n gleich Null. Wir haben für polykristallines Kupfer in Fig. 12 n als Funktion der Temperatur T aufgetragen. Die Meßpunkte streuen zwar etwas stark, aber immerhin kann man in erster Annäherung durch die Meßpunkte ganz gut eine Gerade legen und man kann der Figur entnehmen, daß polykristallines Kupfer bei ungefähr 100° C anfängt, eine merkliche Entfestigung zu zeigen.

Wir möchten am Schluß unserer Arbeit nicht versäumen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns die Mittel zur Anschaffung des Härtemessers und zur Durchführung der Untersuchung zur Verfügung stellte, unseren besten Dank auszusprechen.

Berlin-Charlottenburg, den 27. März 1935.

Ionisationsmessungen zum Zusammenhang zwischen Ultrastrahlung und Nova Herculis.

Von **W. Messerschmidt** in Halle (Saale).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1935.)

Ionisationsmessungen der ungefilterten Ultrastrahlung zeigten in der Zeit, in der die Nova Herculis der zweiten bis dritten Größenklasse angehörte, zur Kulminationszeit der Nova eine Mehreinstrahlung von 2,5‰ in einer Breite von etwa ± 5 Stunden. Diese Mehreinstrahlung konnte nach Abklingen der Nova nicht mehr festgestellt werden.

Vor kurzem berichtete Kolhörster[1]), daß seit dem Aufflammen der Nova Herculis[2]) Mitte Dezember ein Anstieg der Höhenstrahlintensität zu beobachten war. Zählrohrmessungen lieferten in dem Tagesdrittel, in dem die Nova ihren höchsten Stand hatte, eine Zunahme der Koinzidenzen um 1,7%. Dieser Befund ließ es wichtig erscheinen, auch mit der Ionisationskammer Messungen durchzuführen. Zählrohre in Koinzidenzschaltung haben allerdings für ein bestimmtes Himmelsgebiet eine weit bessere Ausblendung als eine teilweise abgeschirmte Ionisationskammer.

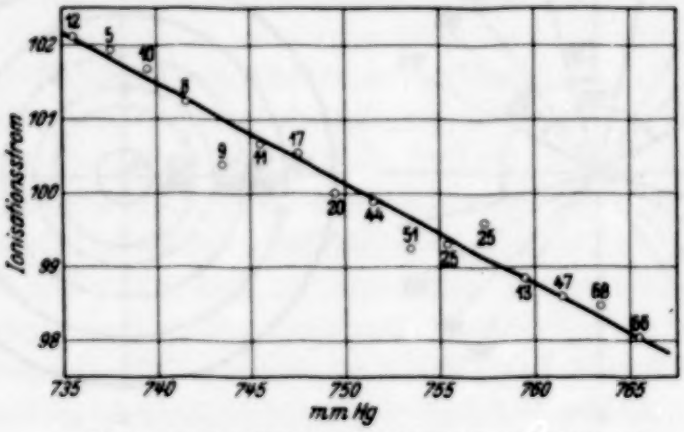


Fig. 1. Barometereffekt der einzelnen Stundenwerte.

Die Messung des Ionisationsstromes mit einer vollkompensierten Apparatur hat dafür den Vorteil, daß der mittlere Stundenwert des täglichen Strahlungsganges nach einer Versuchsdauer von einigen Wochen auf 1‰ genau festgelegt werden kann.

---

[1]) W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **93**, 429, 1935. — [2]) P. Guthnick, Forschungen und Fortschritte **11**, 23, 1935.

Die Messungen wurden mit der hallischen vollkompensierten Ultrastrahlungsapparatur[1]) vom 25. Januar bis 14. Februar 1935 durchgeführt. Eine Ionisationskammer lag in einem 10 cm starken Bleipanzer, der nach oben geöffnet war. Über der Kammer war nur noch das etwa 3 cm starke Holzdach. Die Temperatur im Meßraum wurde mit einem Regler konstant gehalten. Die Jahreszeit selbst war für die Messungen günstig, da die Schwankungen der Außentemperatur gering waren. Störende Temperatureinflüsse konnten daher nicht eintreten. Fig. 1 zeigt den Barometereffekt, nach dem die Werte korrigiert sind. Fig. 2 enthält die Mittelwerte von 20 Beobachtungstagen. Während dieser Meßreihe war die Nova ein Stern von 2. bis 3. Größe. Die gleiche Größe hatte die Nova Ende Dezember 1934 während der Kolhörsterschen Messungen, nachdem sie nur am 23. Dezember 1934 einmal 1,3. Größe angenommen hatte. Die Schwankung der ungefilterten Ultrastrahlung ist sehr klein; die Amplitude beträgt nur etwa 2,5 $^0/_{00}$. 3 Uhr morgens steigt die Strahlung an, erreicht um 6 Uhr den Höchstwert, bleibt bis 16 Uhr annähernd konstant, um dann wieder auf den Anfangswert abzusinken. Gegenüber den früheren Messungen der ungefilterten Strahlung setzt die Strahlungszunahme bereits gegen 3 Uhr ein, was sonst zwischen 6 und 8 Uhr zu beobachten war. Ein Nachmittagsmaximum war immer vorhanden. Es ist also ein Strahlungsüberschuß von 2,5$^0/_{00}$ in den Vormittagsstunden zu verzeichnen, zu einer Zeit, wo die Nova im Mittel gegen 9 Uhr kulminierte. Die Intensität der Nova war Mitte März bereits unter die 4. Größenklasse gesunken. In der in Fig. 3 wiedergegebenen Meßreihe vom 16. bis 25. März ist das Vormittagsmaximum tatsächlich verschwunden. Das Nachmittagsmaximum ist infolge der größeren Temperaturschwankungen der Außenluft stärker

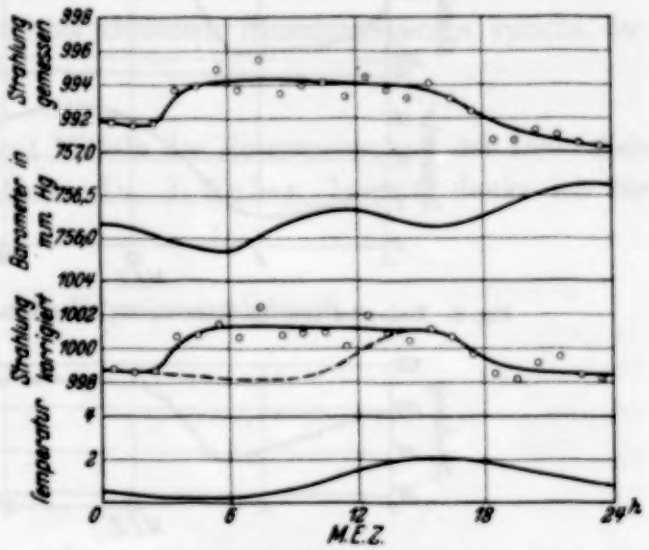


Fig. 2. Meßreihe vom 25. Januar bis 14. Februar 1935. Nova: 2. bis 3. Größe.
- - - - Normaler Strahlungsgang.

[1]) Zur Apparaturbeschreibung siehe W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. 78, 668, 1932.

ausgeprägt[1]). Die Kulminationszeit hatte sich auf 7 Uhr verschoben. Der tägliche Verlauf der ungefilterten Strahlung zeigt gegen die früheren

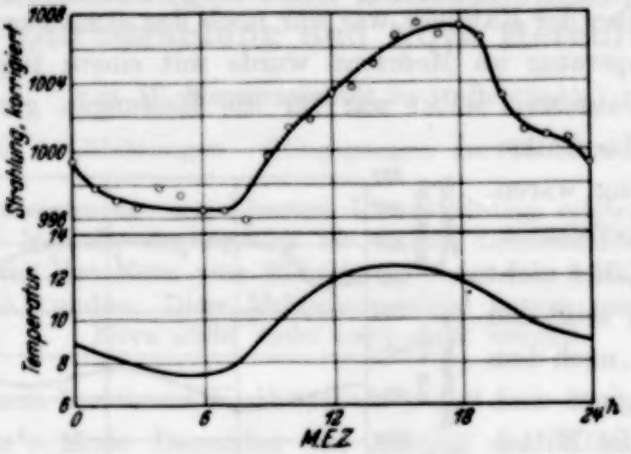


Fig. 3. Meßreihe vom 16. März bis 25. März 1935. Nova: 4. bis 5. Größe.

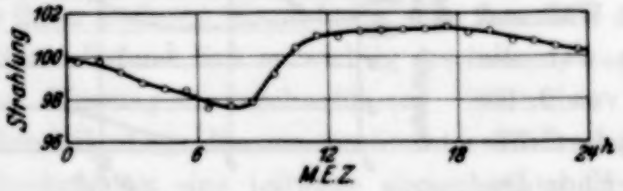


Fig. 4. Meßreihe vom August 1931.

Messungen keine Abweichungen mehr. Als Beispiel enthält Fig. 4 zum Vergleich die Mittelwerte aus dem August 1931.

Auch in der Tabelle, in der je 6 Stunden zu einem Mittelwert zusammengefaßt sind, lassen sich die gefundenen Abweichungen erkennen. Der Mittelwert des Ionisationsstromes ist gleich 1000 gesetzt.

Meßreihe	Ionisationswert der Stunden				Fehler	Meßdauer Stunden
	0–6	6–12	12–18	18–24		
25. Jan. bis 14. Febr. 35	999,9	1001,5	1000,9	998,7	± 0,3	480
16. März bis 25. März 35	995,7	997,6	1004	1002,7	± 0,5	240

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß im sonnenzeitlichen Verlauf der ungefilterten Ultrastrahlung während der Kulmination der Nova in einer Breite von etwa ± 5 Stunden eine geringe Intensitätszunahme der Ultrastrahlung zu beobachten war, solange die Nova der 2. bis 3. Größenklasse angehörte. Der tägliche Strahlungsgang ist

[1]) Vgl. die früheren Messungen, W. Messerschmidt, l. c.

klein, bei der erreichten Genauigkeit aber als reell anzusehen. So lassen auch die hallischen Ionisationsmessungen einen Einfluß der Nova Herculis auf die weichen Strahlungsanteile vermuten. Eine genaue Bestätigung ist von den Stellen zu erwarten, an denen vor dem Aufflammen der Nova laufende Höhenstrahlregistrierungen ausgeführt wurden.

Die Auffassung Kolhörsters, daß sich die gesamte Ultrastrahlung allein 50 bis 100 Novasternen zuschreiben ließe, kann der Verfasser nicht teilen. Die große Konstanz des täglichen Strahlungsganges spricht dagegen.

Die Versuche wurden mit Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt. Herrn Dr. J. Weber, Leipzig, danke ich für wertvolle Ratschläge.

Halle (Saale), Institut für Experimentalphysik.

Über die relativen Häufigkeiten der Isotope von Kalium und Rubidium.

Von **H. Bondy, G. Johannsen** und **K. Popper** in Wien.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1935.)

Es wird über die mit einem Massenspektrometer mit Richtungs- und Geschwindigkeitsfokussierung erhaltenen Werte der relativen Häufigkeiten der Isotope von Kalium und Rubidium berichtet. Die relative Häufigkeit der K-Isotope wird unter verschiedenen Bedingungen (verschiedene Emittenten und verschiedene Emissionstemperaturen) gemessen und eine Abhängigkeit von ihnen nicht festgestellt. Für die K-Isotope $^{39}K : {}^{41}K$ werden die Werte 16,2 : 1 und für $^{85}Rb : {}^{87}Rb$ die Werte 2,68 : 1 gefunden.

Einleitung. Die vorliegenden Meßergebnisse wurden mit einem Massenspektrometer erhalten, das von zweien von uns nach einer theoretischen Überlegung von Bartky und Dempster[1]) konstruiert wurde. Über dieses Massenspektrometer und über erste Versuche mit ihm wurde seinerzeit berichtet[2]).

Durch Verwendung eines homogenen, transversalen Magnetfeldes und eines radialen elektrischen Feldes, das dem Magnetfeld entgegenwirkt, wird mit diesem Massenspektrometer sowohl Richtungs- als auch Geschwindigkeitsfokussierung erreicht, nachdem die Ionen im kombinierten Feld einen Ablenkwinkel von $\pi/\sqrt{2}$ durchlaufen haben. Das Magnetfeld wird durch einen Elektromagneten erzeugt, dessen Feldstärken mit Induktionsspule und ballistischem Galvanometer bestimmt werden. Das elektrische Feld wird durch einen 2 mm breiten Zylinderkondensator mit vorgenanntem Öffnungswinkel hergestellt.

Die Ionen werden mittels einer elektrisch geheizten Platin-Siebanode[3]) erzeugt und mit etwa 100 Volt beschleunigt. Zur Registrierung des durch das Spaltsystem gelangenden Ionenstromes dient ein Lindemann-Elektrometer, das Ströme bis zu $5 \cdot 10^{-15}$ Amp. zu messen gestattet. Ionenquelle, Beschleunigungsfeld, Kondensator und Auffänger befinden sich vollständig innerhalb des homogenen Teiles des Magnetfeldes. Die Aufnahme eines Massenspektrogramms erfolgt bei festgehaltener Beschleunigungs- und Kondensatorspannung durch Veränderung des Magnetfeldes.

---

[1]) W. Bartky u. A. J. Dempster, Phys. Rev. **33**, 1019, 1929. — [2]) H. Bondy u. K. Popper, Ann. d. Phys. **17**, 425, 1933; F. Schendl, Wiener Dissertation 1933. — [3]) H. Murawkin, Ann. d. Phys. **8**, 361, 1931.

Die in der ursprünglichen Arbeit beschriebene Apparatur wurde in technischer Hinsicht vielfach verbessert[1]). Um die Anode auswechselbar zu machen, ohne die ganze Apparatur öffnen zu müssen, wurden Anode und Spaltsystem an einem Messingstöpsel befestigt, der aus zwei Teilen besteht; der innere trägt die Anode mit den Stromzuführungen, der äußere den geerdeten Spalt. Die Lage des ganzen Anodensystems wird durch geeignete Führung des äußeren Rohres fixiert. In gleicher Weise ist der Auffänger leicht zu entfernen und wieder in seine ursprüngliche Lage zu bringen. Der Spalt zwischen Anode und Kondensator ist ebenso wie der vor dem Auffänger in seiner Breite verstellbar. Die Befestigung des Kondensators am Boden des Gehäuses und seine Justierung geschieht mit Hilfe von zwei Glasstegen.

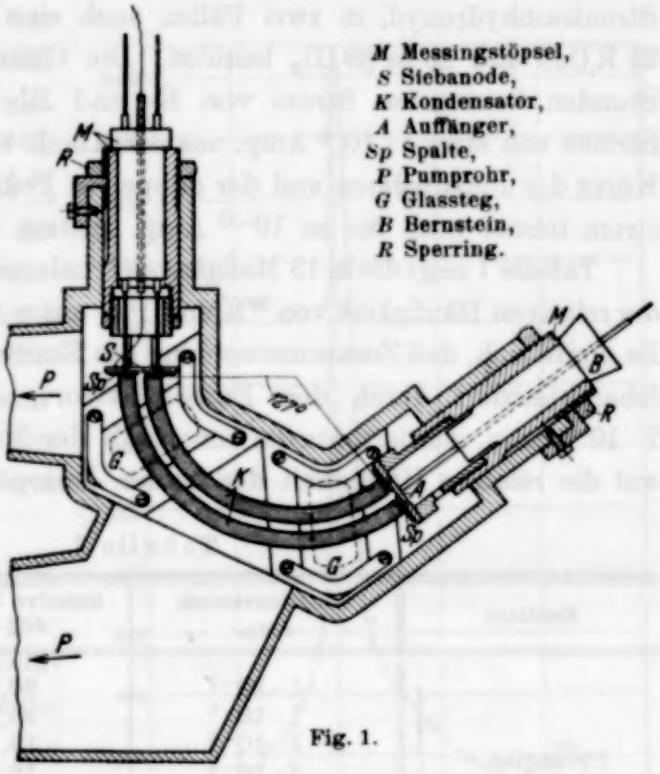


Fig. 1.

Da sich ein möglichst gutes Vakuum als unbedingt nötig erwies, wurde der zu evakuierende Raum möglichst verkleinert und die Querschnitte der Saugleitungen möglichst vergrößert. Zu diesem Zweck wurde über zwei parallele in ovale Öffnungen des Gehäuses mündende Glasleitungen mit einer zweistufigen Quecksilberdiffusionspumpe (10 Liter/sec) gepumpt. Dadurch wurde der Strömungswiderstand der Saugleitung so weit herabgesetzt, daß die Sauggeschwindigkeit am Apparaturgehäuse etwa ein Drittel der Sauggeschwindigkeit der Pumpe ausmachte.

Die sonst günstige Anordnung von Ionenquelle und Beschleunigungsfeld innerhalb des Magnetfeldes bringt Fehler in der Zuordnung der magnetischen Feldwerte zu den Massen mit sich. Weitere Fehler entstehen durch Fäl-

[1]) Bezüglich näherer Einzelheiten sowohl der Anordnung wie auch der Messungen sei auch auf G. Johannsen, Wiener Dissertation 1935, verwiesen.

schungen der elektrischen Potentiale im Kondensator und am Auffänger[1]). Eine genaue Erfassung dieser Fehler ist bisher nicht gelungen. Eine brauchbare Orientierung liefern jedoch Bezugsmassen: für Kalium ^{23}Na, für Rubidium die Kaliumisotope ^{39}K und ^{41}K. Für die Messung von relativen Häufigkeiten sind die vorgenannten Fehler in der Zuordnung *ohne Einfluß*.

Kalium. Als Emittent wurde Pyrexglas (81 SiO_2, 12 B_2O_3, 4,5 Alkali, 2,5 Mn_2O_3), dann Pyrexglas mit Zusatz von Rubidiumbicarbonat oder Strontiumhydroxyd, in zwei Fällen auch eine Glasschmelze aus 50 SiO_2, 25 KOH und 25 $Sr(OH)_2$ benutzt. Die Gläser liefern einen durch viele Stunden konstanten Strom von K- und Rb-Ionen. Es war nur nötig, Ströme von etwa $1 \cdot 10^{-8}$ Amp. aus der Anode zu entnehmen, da wegen der Kürze der Ionenbahnen und der doppelten Fokussierung der Elektrometerstrom immer noch bis zu 10^{-11} Amp. anstieg.

Tabelle 1 zeigt die in 13 Meßgängen erhaltenen Ergebnisse der Messungen der relativen Häufigkeit von ^{39}K und ^{41}K unter verschiedenen Bedingungen. Es ergibt sich, daß Zusammensetzung des Emittenten und seine Temperatur (charakterisiert durch den Emissionsstrom, der zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ und $7 \cdot 10^{-9}$ Amp. variiert wurde) innerhalb der Meßgenauigkeit ohne Einfluß auf die relative Häufigkeit der beiden Isotope sind.

Tabelle 1.

Emittent	Emissionsstrom Amp.	Relative Häufigkeit $^{39}K : {}^{41}K$	Atomgewicht
Pyrexglas	$1 \cdot 10^{-7}$	20,7 : 1	39,05
	$1 \cdot 10^{-7}$	16,2 : 1	39,08
	$3 \cdot 10^{-8}$	15,1 : 1	39,08
	$3 \cdot 10^{-8}$	15,1 : 1	39,08
	$3 \cdot 10^{-8}$	14,2 : 1	39,09
	$7 \cdot 10^{-9}$	16,5 : 1	39,07
Pyrexglas mit $RbHCO_3$	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	14,2 : 1	39,09
	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	17 : 1	39,07
	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	19,0 : 1	39,06
	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	18,6 : 1	39,06
Pyrexglas mit $Sr(OH)_2$	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	14,4 : 1	39,09
2 SiO_2 + 1 KOH + 1 $Sr(OH)_2$	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	17,9 : 1	39,07
	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	13,9 : 1	39,09
	Mittel:	$(16{,}2 \pm 2{,}2) : 1$	$39{,}08 \pm 0{,}01$

Bei einer Spaltbreite von 0,01 cm wurde eine Massenauflösung dm/m bis zu $^1/_{200}$ erreicht. Fig. 2 zeigt eine der Aufnahmen der K-Isotope.

[1]) A. E. Shaw, Phys. Rev. **44**, 1006, 1933.

Als Mittel aus allen Messungen errechnet sich für die relative Häufigkeit der K-Isotope ein Wert von $(16{,}2 \pm 2{,}2) : 1$ oder in Prozenten 94,2 : 5,8. Die mittlere Abweichung von $\pm$ 2,2 steht nicht im Zusammenhang mit der Wahl des Emittenten oder den verschiedenen Emissionstemperaturen. Für das chemische Atomgewicht des Kaliums ergibt sich unter Berücksichtigung des Mecke-Childsschen Faktors (0,9998) und unter der Annahme, daß der Packungsanteil des Kaliums, der noch nicht gemessen wurde, ebenso groß ist wie der des ^{40}Ar, der Wert 39,08 $\pm$ 0,01. Dempster[1]) gibt für die relative Häufigkeit von ^{39}K zu ^{41}K ungefähr 18 : 1 an, das ist 5,3% für ^{41}K; daraus würde sich ein Atomgewicht von 39,07 errechnen in guter Übereinstimmung mit dem hier mitgeteilten Befund. Das internationale Atomgewicht beträgt 39,104. Die massenspektrometrischen Werte liegen also etwas tiefer.

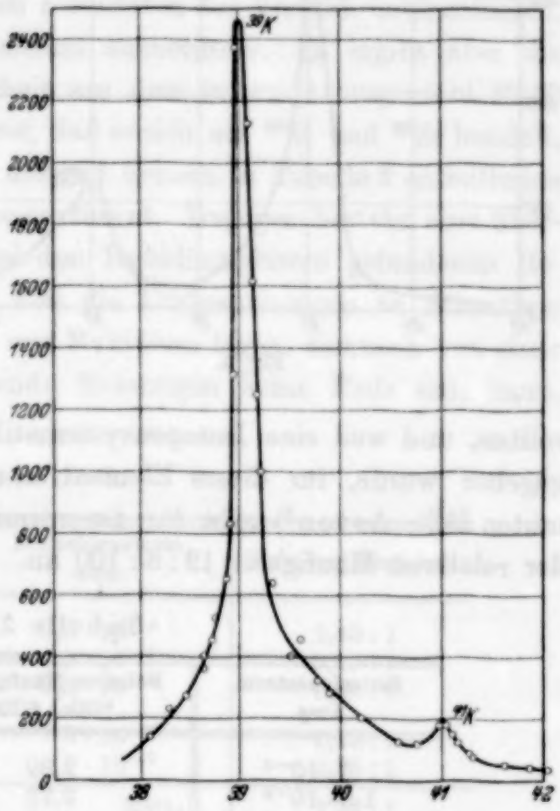


Fig. 2.

Rubidium. Ionenquelle war eine aus 2 Teilen Pyrexglas und 1 Teil reinem Rubidiumbicarbonat zusammengesetzte glasartige Schmelze. Die Emission des Rubidums begann schon bei wesentlich tieferen Temperaturen, als sie zur Emission von K- und Na-Ionen nötig waren. Tabelle 2 enthält die Meßresultate von drei Meßgängen; die relative Häufigkeit von ^{85}Rb zu ^{87}Rb wurde stets etwas kleiner gefunden als der von Aston[2]) aus der Schwärzung der Linien errechnete Wert 3,0 : 1. Allerdings sind die beiden in der Tabelle zuerst angegebenen Messungen ihrem ganzen Verlauf nach als sicherer anzusehen als die letzte.

Aston berechnet aus seiner Angabe der relativen Häufigkeit der Rubidiumisotope unter der Annahme, daß der Packungsanteil beider Isotope

[1]) A. J. Dempster, Phys. Rev. **21**, 209, 1923. — [2]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 571, 1932.

gleich dem Packungsanteil von ^{86}Kr ist, und unter der Berücksichtigung des Mecke-Childsschen Faktors das chemische Atomgewicht zu 85,41 $\pm$ 0,03. Aus den drei in der Tabelle angegebenen Messungen würde sich das Atomgewicht zu 85,45 ergeben, während aus den beiden ersten Werten, denen größeres Gewicht beizulegen ist, ein etwas kleineres Atomgewicht folgen würde. Das internationale Atomgewicht beträgt 85,44.

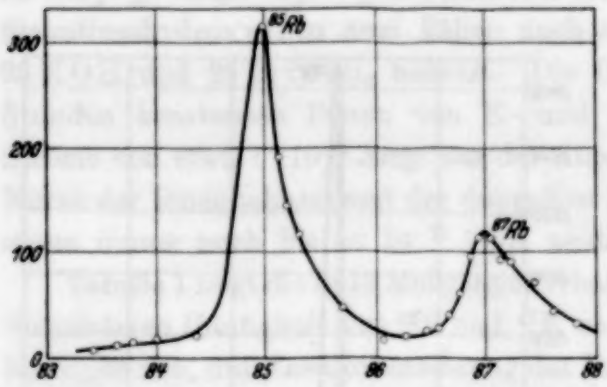


Fig. 3.

Auf der Suche nach Elementen, die Aussicht auf die Entdeckung neuer Isotope mit der benutzten Apparatur bieten, wurde *Strontium* untersucht. Diese Wahl wurde getroffen, weil nach den bisherigen Erfahrungen sich die Erdalkali- nach den Alkalimetallen am geeignetsten zur Erzeugung von Anodenstrahlen erweisen sollten, und weil eine Isotopensystematik, die kürzlich von Mattauch[1]) gegeben wurde, für dieses Element zwei neue Isotope 84 und 90 vermuten läßt. Aston[2]) gibt für Strontium die Isotope 86, 87 und 88 mit der relativen Häufigkeit 12 : 8 : 100 an.

Tabelle 2.

Emissionsstrom Amp.	Relative Häufigkeit $^{85}Rb : {}^{87}Rb$	Atomgewicht
$3 \cdot 10^{-9}$	2,80	85,43
$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	2,72	85,44
$3 \cdot 10^{-9}$	2,37	85,49
Mittel:	2,68	85,45

Es wurden zuerst als Emittenten einige einfache Salze des Strontiums versucht und gefunden, daß sie sich nicht zur Herstellung von Ionen eignen. Strontiumchlorid und -sulfat waren zu leicht flüchtig, so daß das Vakuum schon bei niedrigen Temperaturen rasch sehr schlecht wurde; Strontiumcarbonat und -silikat haben dagegen einen viel zu hohen Schmelzpunkt. Schließlich konnten mit besserem Erfolg Glasschmelzen benutzt werden, und zwar wurden zwei Teile SiO_2, ein Teil NaOH (in anderen Fällen KOH) mit einem Teil $Sr(OH)_2$ verschmolzen.

[1]) J. Mattauch, ZS. f. Phys. **91**, 361, 1934. — [2]) F. W. Aston, l. c.

Mit diesen Gläsern wurden neben Na und K auch zwei Maxima in der Gegend von Strontium erhalten, die um zwei Masseneinheiten auseinanderlagen und von denen das mit niedrigerer Masse zwei- bis dreimal stärker war als das mit der höheren Masse. Die relativen Häufigkeiten von fünf Messungen sind in Tabelle 3 enthalten. Eine sichere Bestimmung der zu den gemessenen Magnetfeldstärken zugehörigen Massenwerte ist aus den eingangs bemerkten Gründen nicht möglich. Es wurde zunächst trotz des Widerspruchs zu allen bisher auf massenspektrometrischem und linienspektroskopischem Wege erhaltenen Resultaten der Versuch unternommen, die gefundenen Werte dem Strontium zuzuordnen. Es ergibt aber die Errechnung der relativen Häufigkeit aus dem intern. Atomgewicht 87,63 unter der einzig möglichen Annahme, daß es sich um ^{87}Sr und ^{89}Sr handelt, das Verhältnis 1,78 : 1, ein Wert, der mit keinem in Tabelle 3 enthaltenen Befunde auch nur annähernd übereinstimmt. Dagegen besteht eine überraschende Ähnlichkeit mit den bei den Rubidiumgläsern gefundenen Resultaten. Überraschend deshalb, weil die Untersuchungen an Strontium zeitlich *vor* den ersten Messungen mit Rubidium lagen, demnach von einer Verunreinigung durch vorhergehende Messungen keine Rede sein kann.

Tabelle 3.

Emittent	Emissionsstrom Amp.	Relative Häufigkeit
$2\,SiO_2 + 1\,NaOH + 1\,Sr(OH)_2$	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	2,45 : 1
	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	3,15 : 1
	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	2,36 : 1
$2\,SiO_2 + 1\,KOH + 1\,Sr(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-7}$	2,42 : 1
	$9 \cdot 10^{-7}$	2,65 : 1
	Mittel:	2,58 : 1

Es besteht also der Verdacht, daß die in Tabelle 3 zusammengefaßten Ergebnisse auf *Spuren von Rubidium* zurückzuführen sind, die etwa durch den zum Schmelzen verwendeten Porzellantiegel in das Strontiumglas geraten sind und daß Strontium überhaupt nicht emittiert wurde. Daß es sich hierbei nur um Spuren von Rubidium zu handeln braucht, geht einerseits aus der schon erwähnten Tatsache hervor, daß Rubidium schon bei niedrigen Temperaturen zu Ionenbildung neigt, andererseits daraus, daß — wie ein Vergleich der Emissionstemperaturen in den Tabellen 2 und 3 zeigt — die Temperatur der Strontiumgläser viel höher genommen werden mußte, um Rubidium in meßbaren Mengen zu ionisieren. Wegen der un-

geklärten Verhältnisse und wegen der zur Ausmessung der Rubidiumisotope natürlich ungünstigen Bedingungen wurden die in Tabelle 3 wiedergegebenen Werte nicht zur Mittelbildung für die relative Häufigkeit der Rubidiumisotope und zur Mittelbildung für das Atomgewicht herangezogen. Weitere Messungen mit Strontium und Rubidium zur Aufklärung der geschilderten Umstände werden nach gründlicher Reinigung und Wiederzusammensetzung der Apparatur unternommen werden.

Für die vielen von Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Mattauch erhaltenen Anregungen sind wir ihm zu größtem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir Herrn Dr. Fr. Schendl für seine tätige Mithilfe.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

Eine Theorie der zeitlichen Abklingung des Leuchtens bei polarisierter Fluoreszenz von Farbstofflösungen.

Von **A. Jabłoński** in Warschau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1935.)

Es wurde gezeigt, daß man berechtigt ist, im Falle fluoreszierender Lösungen den Verweilzeitbegriff zur Auswertung der Resultate der Fluorometermessungen zu benutzen (1). Es wurde in Anlehnung an die Perrinsche Theorie der Depolarisation der Fluoreszenz durch thermische Rotation der Farbmoleküle eine Theorie der zeitlichen Abklingung der Fluoreszenz entwickelt (2). Folgende Schlüsse konnten gezogen werden: Die Abklingung der Fluoreszenz von Lösungen erfolgt im allgemeinen nicht einfach exponentiell und ist verschieden für verschiedene Schwingungsrichtungen des Fluoreszenzlichtes. Die beobachtete mittlere Abklingzeit ist im allgemeinen nicht der mittleren Verweilzeit der fluoreszierenden Moleküle im erregten Zustande gleich. Im Falle polarisierter Erregung und Beobachtung des senkrecht zur Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes austretenden Fluoreszenzlichtes klingt nur die Komponente, deren Schwingungsrichtung mit der des erregenden Lichtes den Winkel 54,72° bildet, exponentiell ab. Die mittlere Abklingzeit dieser Komponente ist der mittleren Verweilzeit der Moleküle gleich. In Abschnitt 3 wird die qualitative experimentelle Prüfung der Theorie (die Messungen von W. Szymanowski) besprochen und die Möglichkeiten einer quantitativen Prüfung derselben mit der Fluorometermethode (nebst der Theorie der Fluorometermessungen selbst) diskutiert.

1. Einleitung. Die Theorie der Messungen von Leuchtdauern wurde in letzter Zeit von Duschinsky und Weisskopf diskutiert[1]). Insbesondere hat Weisskopf (l. c.) gezeigt, daß eine unvorsichtige Anwendung des Verweilzeitbegriffs leicht zu Fehlschlüssen Anlaß geben kann. Man darf nämlich nicht behaupten, daß sich das die Resonanzstrahlung emittierende Atom während der Wirksamkeit der erregenden Strahlung mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit im angeregten Zustande befindet; es existieren dann feste Pahsenbeziehungen zwischen verschiedenen Zuständen des Atoms, was zur Folge hat, daß sich das Atom in einem ganz neuen Zustande befindet, der durch die äußere Störung aus dem Grundzustand entstanden ist und mit keinem der stationären Zustände des Atoms identisch ist. Bricht man die Erregung ab, so wird sofort die Kohärenz verschiedener Zustände zerstört. Dann darf angenommen werden, daß sich ein Bruchteil der Atome im erregten Zustande, der andere im Grundzustand befindet. Es existiert also eine gewisse Wahrscheinlichkeit, ein Atom zu einer bestimmten Zeit t im erregten Zustande zu finden. Diese Wahrscheinlichkeit klingt nach dem

[1]) F. Duschinsky, ZS. f. Phys. **81**, 3 u. 7, 1933; V. Weisskopf, Phys. ZS. Sow. Union **4**, 97, 1933.

Abbruch der Erregung wie $\frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$ ab, wo τ die mittlere Verweilzeit des Atoms im erregten Zustande bedeutet. Unter diesen Bedingungen hat der Verweilzeitbegriff seinen vollen Sinn. Die Methoden der Messung von τ, bei denen die Abklingung des Leuchtens nach Abbruch der Erregung untersucht wird, sind einwandfrei. Anders ist es, wenn man das während der Erregung (etwa mit intermittierendem Licht) ausgesandte Fluoreszenzlicht untersucht, wie es z. B. bei der Fluorometermethode der Fall ist[1]). Benutzt man zur Erregung eine ein *streng* monochromatisches Licht aussendende Lichtquelle (ein praktisch kaum realisierbarer Fall!) und verwendet zur Berechnung der Meßergebnisse den Verweilzeitbegriff, so bekommt man verschiedene τ, je nach der zur Erregung benutzten Frequenz. Ist die Frequenzdifferenz zwischen der Resonanzlinienmitte und der zur Erregung verwendeten Strahlung genügend groß, so ergibt die Ausrechnung $\tau = 0$; der Verweilzeitbegriff ist also hier nicht mehr anwendbar. Erregt man jedoch die Resonanzstrahlung mit „weißem Licht" (d. h.: ist die Intensität des erregenden Lichtes praktisch konstant innerhalb der Breite der Resonanzlinie), so gibt die Ausrechnung auf Grund des Verweilzeitbegriffs richtige τ-Werte.

Bei der Fluoreszenz von Flüssigkeiten sind die Verhältnisse insofern einfacher, als da keine Phasenrelationen zwischen verschiedenen Zuständen des Farbmoleküls denkbar sind. Die Termwerte des Farbmoleküls schwanken ja ständig[2]), wodurch die Kohärenz der Zustände vollkommen zerstört wird. Deshalb ist die Anwendung des Verweilzeitbegriffs für Farbmoleküle in einer Lösung durchaus berechtigt. Übrigens wird bei den τ-Messungen praktisch immer zur Erregung weißes Licht benutzt.

Man darf also sagen: haben wir zur Zeit $t = 0$ ein angeregtes Farbmolekül in einer Lösung, so ist die Wahrscheinlichkeit $P(t)$ dafür, daß es während der Zeit $t = 0$ im erregten Zustande verweilt, gleich:

$$P(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}, \tag{1}$$

wo τ die mittlere Verweilzeit $\left(= \bar{t} = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty t\, e^{-\frac{t}{\tau}}\, \mathrm{d}t\right)$ bedeutet. Bei der kontinuierlichen Ausstrahlung würde τ die mittlere Abklingzeit bedeuten. Für die weiteren Überlegungen sind beide Auffassungen gültig. Obwohl

[1]) Ph. F. Gottling, Phys. Rev. **22**, 566, 1933; E. Gaviola, Ann. d. Phys. **81**, 681, 1926; F. Duschinsky, l. c. — [2]) Durch die Schwankungen der Wechselwirkungsenergie des Farbmoleküls mit den Molekülen des Lösungsmittels verursacht. Die Schwerpunkte der Termwerte für Emission sind sogar gegen diejenigen für Absorption verschoben (ZS. f. Phys. **73**, 460, 1931).

also im Falle von fluoreszierenden Lösungen der Verweilzeitbegriff für die Fluorometermessungen ohne weiteres brauchbar ist, so wird doch, wie in Abschnitt 2 gezeigt werden soll, die gemessene mittlere Abklingzeit im allgemeinen von der mittleren Verweilzeit der Moleküle τ verschieden sein.

2. Einfluß der thermischen Rotation der fluoreszierenden Moleküle auf die Abklingzeiten der Fluoreszenz. Denken wir uns eine feste Lösung einer fluoreszierenden Substanz mit vollkommen isotroper Richtungsverteilung der Farbmolekülachsen. Die fluoreszierenden Moleküle seien unbeweglich und insbesondere nicht rotierend angenommen. Die Verdünnung sei so groß, daß keine Depolarisation durch Nachbarmoleküle gleicher Art stattfinden kann. Wird die Fluoreszenz einer solchen Lösung mit linear polarisiertem Licht erregt, so zeigt das z. B. senkrecht zur Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes austretende Fluoreszenzlicht einen gewissen Polarisationsgrad P_0, der von der Natur der Moleküle und der spektralen Zusammensetzung des erregenden Lichtes abhängt.

Der Polarisationsgrad wird bekanntlich folgendermaßen definiert:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}, \tag{2}$$

wo $I_{\parallel}$ die Intensität der parallel und $I_{\perp}$ diejenige der senkrecht zur Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes schwingenden Komponente des Fluoreszenzlichtes bedeutet. Statt P wollen wir lieber den Depolarisationsgrad

$$\varrho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{1-P}{1+P} \tag{3}$$

benutzen[1]).

Die zum oben beschriebenen Falle der festen Lösungen mit unbeweglichen Farbmolekülen gehörenden P- bzw. ϱ-Werte wollen wir mit P_0 bzw. ϱ_0 bezeichnen. Nimmt man mit Perrin[2]) an, daß der dem Molekül zugeordnete räumliche anisotrope Oszillator starr mit den Molekülachsen verbunden ist (der Oszillator kann eventuell zeitlich veränderlich sein, jedoch mit einer Periode, die kurz ist im Vergleich mit τ), so bewirkt die thermische Rotation eine zusätzliche Depolarisation des Fluoreszenzlichtes von dem Werte ϱ_0 bis ϱ, dabei ist (falls $\varrho_0 < 1$) $\varrho > \varrho_0$; es gilt allgemein $|P| < |P_0|$. Für die dünnflüssigen Lösungen ist meistens $\varrho = 1$, also $P = 0$.

---

[1]) Es gilt auch:

$$P = \frac{1-\varrho}{1+\varrho}. \tag{4}$$

— [2]) F. Perrin, Journ. de phys. (6) 7, 390, 1926.

Zur Berechnung des Polarisationsgrades bei Berücksichtigung dieser Rotation schematisiert Perrin das Molekül durch eine die Brownsche Rotationsbewegung ausführende Kugel. Das mittlere Quadrat von $\sin\omega$ (ω ist der Winkel, um den sich das Molekül in der Zeitspanne t um eine gewisse Achse gedreht hat) ist durch

$$\overline{\sin^2\omega} = \tfrac{2}{3}\,(1 - e^{-\varphi t}) \tag{5}$$

gegeben, wo

$$\varphi = \frac{kT}{v\eta} \tag{6}$$

ist. Hier bedeuten $v\,(= \frac{4}{3}\pi r^3)$ das Volumen eines Moleküls, η die Viskositätskonstante des Lösungsmittels, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur der Lösung.

Von der Formel (5) ausgehend, bekommt Perrin eine für uns wichtige Formel, die wir in folgender Form niederschreiben wollen:

$$I_z = \tfrac{1}{3}\,[A_z(1 + 2\,e^{-\varphi t}) + (A_x + A_y)\,(1 - e^{-\varphi t})]\,e^{-\frac{t}{\tau}}. \tag{7}$$

Diese Formel stellt die zeitliche Abklingung nach dem Abbruch der Erregung der parallel zur z-Achse eines raumfesten Achsensystems schwingenden Fluoreszenzintensitätskomponente I_z dar, wenn A_x, A_y und A_z die Intensitätskomponenten im Augenblick des Abbruchs der Erregung ($t = 0$) und τ die mittlere Verweilzeit der fluoreszierenden Moleküle bedeuten. Perrin nimmt stillschweigend an, daß τ unabhängig von der Schwingungsrichtung im molekülfesten Achsensystem stets denselben Wert behält. Dies scheint nicht immer ganz berechtigt zu sein, insbesondere, wenn sich die Schwingungsvorgänge[1]) im Molekül durch drei Normalschwingungen darstellen lassen, denen verschiedene Oszillatorenstärken zuzuschreiben sind. Der Einfachheit wegen werden wir diese Möglichkeit nicht in Kauf nehmen und die Perrinsche Annahme behalten; übrigens scheint uns die nähere Diskussion verschiedener Schwingungsmöglichkeiten in reellen Molekülen etwas voreilig zu sein.

Die Formel (7) zeigt, daß im allgemeinen die Intensität der Fluoreszenz bzw. einer Komponente derselben nicht einfach exponentiell abklingt, vielmehr ist die zeitliche Abklingung durch eine Summe von zwei Exponentialgliedern gegeben. Für den Fall der Erregung mit polarisiertem, parallel zur z-Achse schwingendem Licht und isotroper Richtungsverteilung der Molekülachsen ist aus Symmetriegründen $A_x = A_y$ anzunehmen. Be-

[1]) Nicht mit den Kernschwingungen des Moleküls zu verwechseln.

zeichnen wir $A_x = A_y$ durch $A_\perp$, $I_x = I_y$ durch $I_\perp$ und A_z bzw. I_z durch $A_\parallel$ bzw. $I_\parallel$, so gilt nach (7):

$$\left.\begin{aligned} I_\parallel &= \tfrac{1}{3}\left[A_\parallel + 2A_\perp + 2(A_\parallel - A_\perp)\,e^{-\varphi t}\right] e^{-\frac{t}{\tau}}, \\ I_\perp &= \tfrac{1}{3}\left[A_\parallel + 2A_\perp - (A_\parallel - A_\perp)\,e^{-\varphi t}\right] e^{-\frac{t}{\tau}}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die in den Formeln (8) auftretende Größe φ ist u. a. vom Volumen v des Farbmoleküls und der Viskositätskonstante des Lösungsmittels η abhängig [siehe Gleichung (6)]. Es ist jedoch fraglich, ob man die makroskopische Viskositätskonstante auch für die Brownsche Bewegung des Moleküls benutzen darf. Was für eine Größe für das Volumen des kugelförmig gedachten Moleküls einzusetzen ist, ist auch nicht ganz sicher. Es scheint daher wünschenswert, die in den Formeln (6) und (8) auftretenden Größen durch andere, der direkten Messung leicht zugängliche auszudrücken. Als solche wählen wir ϱ und ϱ_0.

Nach Abschnitt 1 dürfen wir annehmen, daß die beobachtete Fluoreszenzintensität durch eine Folge von Erregungen und darauf erfolgenden Emissionen [die den Gleichungen (8) gehorchen] entsteht. Dabei ist zu beachten, daß die Größen $A_\parallel$ und $A_\perp$ gleich $I_\parallel$ bzw. $I_\perp$ für den Augenblick der Erregung ($t = 0$) zu setzen sind. Die der Beobachtung zugängliche mittlere relative Intensität der beiden Komponenten wird dann entsprechend $\int_0^\infty I_\parallel \,\mathrm{d}t$ und $\int_0^\infty I_\perp \,\mathrm{d}t$ proportional sein.

Unter Berücksichtigung von (8) bekommen wir:

$$\varrho = \frac{\int_0^\infty I_\perp \,\mathrm{d}t}{\int_0^\infty I_\parallel \,\mathrm{d}t} = \frac{(\varphi\tau + 1)(A_\parallel + 2A_\perp) - (A_\parallel - A_\perp)}{(\varphi\tau + 1)(A_\parallel + 2A_\perp) + 2(A_\parallel - A_\perp)}. \tag{9}$$

Für nicht rotierende Moleküle ($\varphi = 0$) gilt

$$\varrho = \varrho_0 = \frac{A_\perp}{A_\parallel}, \tag{10}$$

und daher nach (9) und (10)

$$\varrho = \frac{\varphi\tau(1 + 2\varrho_0) + 3\varrho_0}{\varphi\tau(1 + 2\varrho_0) + 3} \tag{11}$$

und daraus:

$$\varphi = \frac{3(\varrho - \varrho_0)}{\tau(1 - \varrho)(1 + 2\varrho_0)}. \tag{12}$$

Mittels der Formeln (10) und (12) eliminieren wir aus (8) alle nicht der direkten Messung zugänglichen Größen (bis auf einen belanglosen Faktor $A_{||}$):

$$\left.\begin{aligned} I_{||} &= \frac{A_{||}}{3}\left[1 + 2\varrho_0 + 2(1-\varrho_0)\, e^{-\frac{3(\varrho-\varrho_0)}{\tau(1-\varrho)(1+2\varrho_0)}t}\right] e^{-\frac{t}{\tau}}, \\ I_{\perp} &= \frac{A_{||}}{3}\left[1 + 2\varrho_0 - (1-\varrho_0)\, e^{-\frac{3(\varrho-\varrho_0)}{\tau(1-\varrho)(1+2\varrho_0)}t}\right] e^{-\frac{t}{\tau}}. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

ϱ ist aus Polarisationsmessungen für die gegebene fluoreszierende Lösung, ϱ_0 aus Messungen in sehr viskosen (festen) Lösungen, eventuell durch Extrapolation, zu bestimmen.

Die Abklingung einer Komponente I_α, die mit der $I_{||}$-Richtung den Winkel α bildet, ist:

$$I_\alpha = I_{||}\cos^2\alpha + I_{\perp}\sin^2\alpha. \quad (14)$$

Für α, das der Gleichung $\cos^2\alpha = \frac{1}{2}\sin^2\alpha$ genügt, heben sich die zweiten, von ϱ abhängigen Glieder der Gleichung (13) in (14) auf. Der Winkel, der diese Bedingungen erfüllt, ist $\alpha = 54{,}72^0$. Die Intensität dieser Komponente klingt einfach exponentiell wie $e^{-\frac{t}{\tau}}$ ab.

Wir stellen also fest: *Will man direkt die Verweilzeiten der fluoreszierenden Moleküle* (in Lösungen) *bestimmen, so soll man* (falls die Erregung mit *polarisiertem* Licht erfolgt) *die Abklingung der unter dem Winkel* $= 54{,}72^0$ *gegen die Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes schwingenden Komponente untersuchen.*

Die Bedingungen, für die die Gleichungen (13) abgeleitet sind, entsprechen durchaus den Bedingungen bei den Messungen mit Fluorometern: Erregung mit polarisiertem Licht und Untersuchung einer einzigen Komponente des Fluoreszenzlichtes. Auch bei der Erregung mit natürlichem Licht bekommt man im allgemeinen verschiedene Abklingung verschiedener Komponenten. Für das senkrecht zum erregenden Bündel austretende Fluoreszenzlicht gelten dann folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} I_1 &= \frac{A_1}{3}\left[2 + \varrho_0' + (1+\varrho_0')\, e^{-\frac{3(\varrho'-\varrho_0')}{\tau(1-\varrho')(2+\varrho_0')}t}\right] e^{-\frac{t}{\tau}}, \\ I_2 &= \frac{A_1}{3}\left[2 + \varrho_0' - 2(1-\varrho_0')\, e^{-\frac{(3\varrho'-\varrho_0')}{\tau(1-\varrho')(2+\varrho_0')}t}\right] e^{-\frac{t}{\tau}}. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

I_1 und A_1 bedeuten hier die Intensitäten der senkrecht zur Richtung des erregenden Bündels schwingenden Komponente, I_2 die zu I_1 senkrechte

Komponente und ϱ' und ϱ_0' die der Erregung mit natürlichem Licht und senkrechter Beobachtung entsprechenden Depolarisationsgrade. Es gilt:

$$\varrho' = \frac{2\varrho}{1+\varrho} \quad \text{und} \quad \varrho = \frac{\varrho'}{2-\varrho'}. \tag{16}$$

Die Abklingung des in der Richtung des erregenden Bündels austretenden Fluoreszenzlichtes erfolgt gemäß der ersten der Formeln (15).

Wir wollen jetzt den bei Fluorometermessungen vorkommenden durch die Gleichung (13) dargestellten Fall näher diskutieren. In unseren Formeln ist die Zeitabhängigkeit der Intensität als Summe von zwei Exponentialgliedern dargestellt:

$$I(t) = a e^{-\gamma t} + b e^{-(\varphi+\gamma)t},$$

wo [nach (13)] $a = 1 + 2\varrho_0$, $b = 2(1-\varrho_0)$ bzw. $-(1-\varrho_0)$ und $\gamma = 1/\tau$ ist [die Bedeutung von φ siehe Gleichung (12)].

Wir definieren die mittlere Abklingzeit $\bar{t}$ folgendermaßen:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t\, I(t)\, \mathrm{d}t}{\int_0^\infty I(t)\, \mathrm{d}t} = \frac{1}{\gamma} \frac{a\left(1+\frac{\varphi}{\gamma}\right)^2 + b}{a\left(1+\frac{\varphi}{\gamma}\right)^2 + b\left(1+\frac{\varphi}{\gamma}\right)} = \tau \frac{a(1+\varphi\tau)^2 + b}{a(1+\varphi\tau)^2 + b(1+\varphi\tau)}. \tag{17}$$

Ähnlich lassen sich auch die weiteren Mittelwerte berechnen:

$$\bar{t^n} = \frac{\int_0^\infty t^n I(t)\, \mathrm{d}t}{\int_0^\infty I(t)\, \mathrm{d}t} = \tau^n \frac{a(1+\varphi\tau)^{n+1} + b}{a(1+\varphi\tau)^{n+1} + b(1+\varphi\tau)^n} n! \tag{18}$$

Wie leicht ersichtlich, ist $\bar{t} = \tau$, wenn $\varphi = 0$ oder $\varphi = \infty$ ist, also für vollkommen unbewegliche oder für sehr schnell rotierende Moleküle. Nach (12) ist $\varphi = 0$, wenn $\varrho = \varrho_0$ und $\varphi = \infty$, wenn $\varrho = 1$ ist.

Kennt man ϱ_0 für gegebene fluoreszierende Moleküle, so läßt sich das Verhältnis $\bar{t}/\tau$ für verschiedene ϱ leicht berechnen. Damit ist die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung der ganzen Theorie gegeben: man vergleiche die nach den Messungen mittels (17) berechneten $\bar{t}/\tau$-Werte mit den direkt gemessenen. Die Frage, unter welchen Bedingungen die hier definierte Größe $\bar{t}$ der mit dem Fluorometer gemessenen gleich wird, soll in Abschnitt 3 diskutiert werden.

Das Verhältnis $\bar{t}/\tau$ für $I_{\parallel}$ ergibt sich aus (17):

$$\frac{\bar{t}_{\parallel}}{\tau} = \frac{(1+2\varrho_0)y^2 + 2(1-\varrho_0)}{(1+2\varrho_0)y^2 + 2(1-\varrho_0)y} \tag{19}$$

und für $I_\perp$:

$$\frac{\bar{t}_\perp}{\tau} = \frac{(1+2\varrho_0)\,y^2 - (1-\varrho_0)}{(1+2\varrho_0)\,y^2 - (1-\varrho_0)\,y}, \tag{20}$$

wo $y = 1 + \varphi\tau$ ist.

Da immer $y \geqq 1$ ist, so ist $\bar{t}_\parallel/\tau < 1$, und $\bar{t}_\perp/\tau > 1$, wenn $1 - \varrho_0 > 0$. Bei gegebenem ϱ_0 ist $\bar{t}_\parallel/\tau$ Minimum für

$$y = 1 + \sqrt{\frac{3}{1+2\varrho_0}} \tag{21}$$

und $\bar{t}_\perp/\tau$ Maximum für

$$y = 1 + \sqrt{\frac{3\varrho_0}{1+2\varrho_0}}, \tag{22}$$

also nach (12) das Minimum von $\bar{t}_\parallel/\tau$ bei

$$\varrho = \frac{\sqrt{1+2\varrho_0} + \sqrt{3}\,\varrho_0}{\sqrt{1+2\varrho_0} + \sqrt{3}} \tag{23}$$

und das Maximum von $\bar{t}_\perp/\tau$ bei

$$\varrho = \frac{\sqrt{\varrho_0\,(1+2\varrho_0)} + \sqrt{3}\,\varrho_0}{\sqrt{\varrho_0\,(1+2\varrho_0)} + \sqrt{3}}. \tag{24}$$

Den nach den Formeln (19) und (20) berechneten Verlauf von $\bar{t}/\tau$ als Funktion von ϱ für $\varrho_0 = 0{,}333\ldots$, $\varrho_0 = 0{,}1$ und $\varrho_0 = 0$ stellt die Fig. 1 dar.

3. Über die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung der hier abgeleiteten Formeln. Ein Versuch der experimentellen Prüfung der hier entwickelten Theorie wurde von Herrn Dr. W. Szymanowski vorgenommen[1]). Die Einzelheiten dieser Untersuchung befinden sich in der Abhandlung von Szymanowski[2]). Es seien hier jedoch kurz seine Resultate besprochen. Szymanowski untersuchte die Leuchtdauern von Fluorescein in Glycerinlösungen von verschiedenem Wassergehalt mit einem Fluorometer, und zwar für die $I_\parallel$-, $I_\perp$-Komponente und die rotationsunbeeinflußbare (54,72° gegen $I_\parallel$ geneigte) Komponente. Die Versuchsbedingungen entsprachen nicht vollkommen denen, die bei der Ableitung der Formeln vorausgesetzt wurden, und waren außerdem nicht ganz wohldefiniert (näheres darüber in der Arbeit von Szymanowski). Qualitativ jedoch stimmen seine Resultate gut mit der Theorie überein. Eine Abhängigkeit der Leuchtdauer der $I_\parallel$-Komponente von dem Depolarisationsgrad[3]) wurde festgestellt.

[1]) Vgl. A. Jabłoński u. W. Szymanowski, Nature **135**, 582, 1935. — [2]) W. Szymanowski, ZS. f. Phys. im Erscheinen. — [3]) Die Polarisationsmessungen wurden von Frl. A. Wrzesińska ausgeführt.

Für $I_\perp$ bekam Szymanowski innerhalb Fehlergrenzen (5%) gleiche $\bar{t}_\perp$-Werte für die Fluoresceinlösung in Glycerin und im Wasser. Nehmen wir mit Szymanowski an, daß die Abklingzeit von $I_\perp$ für Fluorescein in Glycerin + Wasser-Lösung im verwendeten Messungsbereich unabhängig vom Wassergehalt des Glycerins ist, so können wir die entsprechenden Werte für $I_\parallel$ und für die rotationsunbeeinflußbare Komponente nach den Gleichungen (19) und (20) berechnen. Die Berechnung wurde unter Voraussetzung $\varrho_0 = \frac{1}{3}$ und $\varrho_0 = 0{,}1$ ausgeführt. Der erste Wert scheint nach Messungen von Mitra[1]) den Molekülen von Fluorescein besser angemessen zu sein. Die Resultate sind in der Fig. 2 dargestellt.

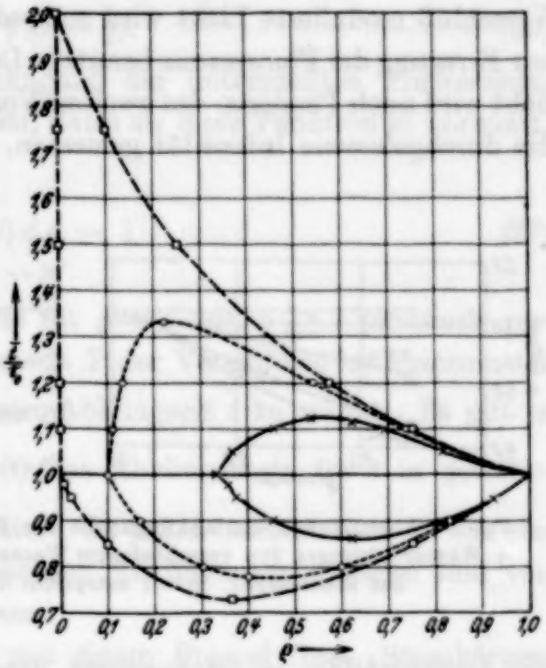


Fig. 1. $\frac{\bar{t}}{\tau}$ als Funktion von ϱ für
$\varrho_0 = 0{,}333$ ×——×,
$\varrho_0 = 0{,}1$ o·····o,
$\varrho_0 = 0$ □ - - - - □.
Die oberhalb des $\frac{\bar{t}}{\tau} = 1$ liegenden Punkte gehören zur $I_\perp$-, die unterhalb zur $I_\parallel$-Komponente.

Obgleich die für $\varrho_0 = 0{,}1$ berechnete Kurve sich näher an die beobachteten Punkte anschließt, kann man daraus noch nicht folgern, daß sie besser den wirklichen Verhältnissen entspricht als die andere. Die Unterschiede liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtung; abgesehen von nicht vollkommen einwandfreien Versuchsbedingungen und eventuell möglichen, systematischen Versuchsfehlern (wovon weiter unten die Rede sein wird), ist der mittlere Beobachtungsfehler für $\bar{t}$ etwa $\pm 0{,}2 \cdot 10^{-9}$ sec und für ϱ etwa $\pm 0{,}025$.

Die Messungen von Szymanowski scheinen dafür zu sprechen, daß die richtigen Verweilzeiten τ, die durch die Abklingzeiten der rotationsunbeeinflußbaren Komponente gegeben sind (siehe Fig. 2), vom Lösungsmittel abhängig sind. τ für Fluorescein in Glycerinlösung beträgt etwa 90% desjenigen für die wässerige Lösung.

---

[1]) S. M. Mitra, Ind. Journ. of Phys. **8**, 171, 1933.

Wir möchten jetzt die Frage berühren, inwieweit man mit dem Fluorometer und zwar nach Szymanowskis Verfahren, wirklich die mittleren Abklingzeiten mißt. Das Fluorometer besteht im wesentlichen aus zwei periodisch und synchron arbeitenden Verschlüssen. Das durch den ersten Verschluß modulierte Licht wird entweder reflektiert (bzw. zerstreut) oder zur Erregung der Fluoreszenz benutzt. Das reflektierte bzw. das Fluoreszenzlicht wird nach Passieren des zweiten Verschlusses analysiert, d. h. entweder die durchgelassene Intensität gemessen, oder die Intensität zweier Hälften

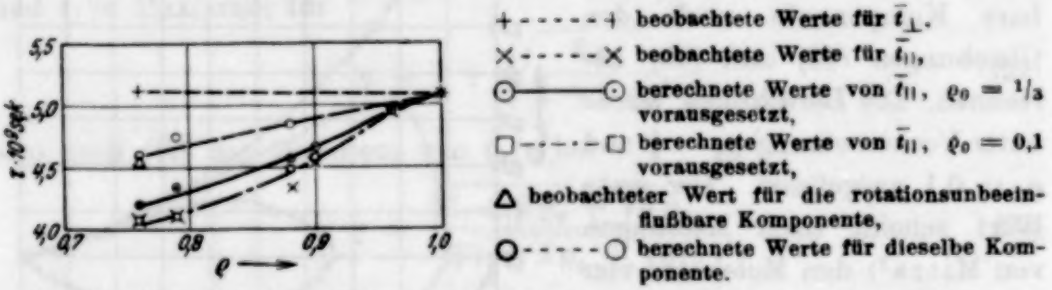


Fig. 2. Abhängigkeit der Abklingzeiten der Fluoreszenz von Fluorescein in Glycerin + Wasser-Lösungen von verschiedenem Wassergehalt von dem Depolarisationsgrade ϱ der Fluoreszenz. $\varrho = 1$ entspricht der reinen wässerigen Lösung.

des Gesichtsfeldes im Meßapparat verglichen oder auch die Elliptizität ermittelt. Wird der Lichtweg zwischen beiden Verschlüssen geändert (etwa durch Verschiebung des Spiegels bzw. des Streukörpers), so ändert sich die Ablesung des zur Analyse verwendeten Apparates. Stellt man den Wert der abgelesenen Größe y für den Fall der Reflexion (bzw. Streuung) des Lichtes als Funktion des Lichtweges dar, so bekommt man eine sogenannte Spiegelkurve. Statt des Lichtweges führen wir eine neue damit proportionale Größe $\sigma = \frac{2\pi}{T} t$ ein, wo t den durch die Lichtgeschwindigkeit dividierten Lichtweg bedeutet und T die Periode, mit der die beiden Verschlüsse des Fluorometers arbeiten.

Die Spiegelkurve

$$y = f(\sigma) \tag{25}$$

ist dann eine periodische Funktion von der Periode 1.

Ohne die Allgemeinheit zu beeinträchtigen, können wir $\sigma = 0$ setzen für den σ-Wert, bei dem $y = f(\sigma)$ Minimum ist (im Bereich von σ, in dem die Messungen ausgeführt werden); außerdem setzen wir auch $y = f(0) = 0$. Es ist also $f(0) = 0$, $f'(0) = 0$ und $y > 0$ für $0 < |\sigma| < 1$.

Wäre das Licht nicht mit einem Spiegel zeitlos reflektiert, sondern eine Zeit $\varrho \left(= \frac{2\pi}{T} t\right)$ in einer fluoreszierenden Substanz aufgehalten, so bekäme man eine der Spiegelkurve gleiche, aber um ϱ verschobene Kurve:

$$y = f(\sigma - \varrho). \tag{26}$$

Es sei nun die zeitliche Abklingung der untersuchten Fluoreszenzlichtkomponente durch $P(\varrho)$ gegeben, dabei sei diese Funktion so normiert, daß

$$\int_0^\infty P(\varrho)\, \mathrm{d}\varrho = 1 \tag{27}$$

ist. $P(\varrho)$ sei so beschaffen, daß sie für $\varrho \approx 1$ und $\varrho \geqq 1$ praktisch verschwindet. Es genügt dazu, die Periode T der Verschlüsse im Fluorometer groß im Vergleich mit der mittleren Abklingzeit $\bar{t}$ zu wählen. Es gilt ja $P(\varrho)\, \mathrm{d}\varrho = \frac{2\pi}{T} P(t)\, \mathrm{d}t$, wobei $P(t)$ das Abklinggesetz für t in gewöhnlichen Einheiten (Sekunden) bedeutet. In praxi benutzt man T von der Größenordnung 10^{-7} sec, die gemessenen Abklingzeiten dagegen sind von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-9} sec.

Wenn man die Kurve statt mit einem Spiegel (bzw. Streukörper) mit einer nach dem Gesetze $P(\varrho)\, \mathrm{d}\varrho$ abklingenden fluoreszierenden Substanz aufnimmt, so bekommt man nach (26) eine neue Kurve (Fluoreszenzkurve):

$$\eta = \int_0^\infty P(\varrho) \cdot f(\sigma - \varrho)\, \mathrm{d}\varrho. \tag{28}$$

In der Gleichung (28) wurde jeder „Spiegelkurve", deren Verschiebung im Bereich ϱ, $\varrho + \mathrm{d}\varrho$ liegt, ein Gewicht $P(\varrho)$ zugeschrieben. Bei Aufnahme der Fluoreszenzkurve beobachtet man einen summarischen Effekt, zu dem jede Verschiebung einen der Intensität proportionalen Beitrag hinzusetzt.

Szymanowski sucht das Minimum der Fluoreszenzkurve η. Die Verschiebung des Minimums gegen dasjenige der Spiegelkurve nimmt er gleich der mittleren Abklingzeit an. Wir wollen nun die Bedingungen aufsuchen, bei denen dieses Verfahren berechtigt ist. Für das exponentielle Abklinggesetz hat Gaviola[1]) durch graphische Integration gezeigt, daß, wenn $T \gg \bar{t}$ ist, die Fluoreszenzkurve um den Betrag $\bar{t}$ gegen die Spiegelkurve verschoben ist. Wie in Abschnitt 2 gezeigt wurde, klingt die Fluoreszenz im allgemeinen nicht einfach exponentiell ab. Wir werden daher keine

[1]) E. Gaviola, Ann. d. Phys., l. c.

besonderen Voraussetzungen über die Gestalt der Funktion $P(\varrho)$ machen; sie soll nur den obenerwähnten Bedingungen genügen:

$$\int_0^\infty P(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho = 1 \cong \int_0^1 P(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho.$$

Wir entwickeln nun die unter dem Integralzeichen in (28) stehende Funktion $f(\sigma-\varrho)$ in eine Mac Laurinsche Reihe:

$$\eta = \int_0^\infty P(\varrho)\cdot f(\sigma-\varrho)\,\mathrm{d}\varrho$$

$$= \int_0^\infty P(\varrho)\left[f(0)+(\sigma-\varrho)f'(0)+\frac{(\sigma-\varrho)^2}{2!}f''(0)+\frac{(\sigma-\varrho)^3}{3!}f'''(0)+\cdots\right]\mathrm{d}\varrho. \quad (29)$$

Dabei ist nach Voraussetzung $f(0) = f'(0) = 0$.

Ist die unter dem Integralzeichen stehende Reihe im ganzen Variabilitätsbereich von ϱ $(0, +\infty)$ gleichmäßig konvergent, so darf die Reihe gliedweise integriert werden. Dann ist:

$$\eta = \frac{\sigma^2 - 2\bar{\varrho}\sigma + \overline{\varrho^2}}{2!}f''(0) + \frac{\sigma^3 - 3\sigma^2\bar{\varrho} + 3\sigma\overline{\varrho^2} - \overline{\varrho^3}}{3!}f'''(0) + \cdots, \quad (30)$$

da $\int_0^\infty \varrho^n P(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho = \overline{\varrho^n}$ ist.

Ist (30) gliedweise nach σ differenzierbar, so finden wir die Lage des Minimums, indem wir $\mathrm{d}\eta/\mathrm{d}\sigma = 0$ setzen, also

$$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\sigma} = (\sigma-\bar{\varrho})f''(0) + \frac{\sigma^2 - 2\sigma\bar{\varrho} + \overline{\varrho^2}}{2!}f'''(0) + \frac{\sigma^3 - 3\sigma^2\bar{\varrho} + 3\sigma\overline{\varrho^2} - \overline{\varrho^3}}{3!}f''''(0) + \cdots = 0. \quad (31)$$

Konvergiert die Reihe so rasch, daß man sich mit dem ersten Glied begnügen darf, so ist ersichtlich, daß Szymanowskis Voraussetzung erfüllt ist: das Minimum der Fluoreszenzkurve liegt bei $\sigma = \bar{\varrho}$, ist also um $\bar{\varrho}$ [1]) (mittlere Abklingzeit) gegen dasjenige der Spiegelkurve verschoben. Die Reihe (31) konvergiert desto besser, je kleiner ceteris paribus $\bar{\varrho}$, $\overline{\varrho^2}$, ... $\overline{\varrho^n}$ und σ sind. Es ist also vorteilhafter, T möglichst groß zu wählen.

Da die Spiegelkurve eine symmetrische (oder nahezu symmetrische) Kurve darstellt, verschwinden praktisch alle ungeraden Ableitungen von

[1]) $\bar{t} = \frac{\bar{\varrho}}{\frac{2\pi}{T}}$.

$f(\sigma)$ im Punkte $\sigma = 0$. Daher ist das zweite, vierte usw. Glied praktisch ohne Einfluß auf die Lage des Minimums. Die Funktion $f(\sigma)$ ist aus dem Experiment zu entnehmen und eventuell durch ein Polynom in der Umgebung von $\sigma = 0$ zu approximieren.

Ist die Konvergenz der Reihe (31) nicht rasch genug, so müssen auch die weiteren Glieder der Reihenentwicklung berücksichtigt werden. Dann wäre es am besten, die höheren Mittelwerte theoretisch zu berechnen und in (31) einzusetzen. Die danach berechnete Verschiebung des Minimums vergleiche man mit der beobachteten Verschiebung. Selbstverständlich ist in diesem Fall von vornherein die Kenntnis des Abklinggesetzes notwendig.

Die von Szymanowski gewählte Periode der Verschlüsse ($\approx 6 \cdot 10^{-8}$) scheint nicht die günstigste zu sein. Die nähere Analyse der Spiegelkurve im Sinne unserer Überlegungen wurde von ihm nicht durchgeführt[1]). Aus diesen Gründen möchten wir seine Messungen eher als qualitative Prüfung der Theorie betrachten.

Dem Direktor des Instituts für Experimentalphysik der Universität Warschau, Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski, sei für das Interesse an dieser Arbeit herzlich gedankt.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

[1]) Die Überlegungen des Abschnitts 3 entstanden, nachdem Herr Szymanowski seine Messungen wegen der Abreise unterbrechen mußte.

Über einen zweistufigen Verstärker für kleine Wechselspannungen mit Diodengleichrichtung im Ausgang.

Von **Fr. Müller** und **W. Dürichen** in Dresden.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1935.)

Beschreibung eines zweistufigen Röhrenverstärkers mit hohem Verstärkungsgrad, der in erster Linie für die photoelektrische Analyse mit Wechsellicht entwickelt wurde. Der Verstärker zeichnet sich insbesondere aus durch eine neuartige Gleichrichtung der Ausgangswechselspannung mittels einer Diode. Die für diese verwendete Kompensationsschaltung erlaubt, die kontinuierlich in den Verstärker eingehenden Störungen zu beseitigen und Photostromdifferenzen bei kleinem Störspiegel mit großer Genauigkeit zu messen.

Für die photoelektrische Kolorimetrie und Nephelometrie[1]) ergibt sich bei kleinen Lichtintensitäten die Notwendigkeit, die erhaltenen Photoströme entsprechend zu verstärken. Eine reine Gleichstromverstärkung wird, abgesehen von manchen apparativen Schwierigkeiten, bald dadurch begrenzt, daß der im Eingang vorhandene Störspiegel — in erster Linie bedingt durch Spannungsschwankungen der Batterien — bei der Verstärkung entsprechend mit erhöht wird, soweit man nicht durch besondere Kompensationsschaltungen diese Störungen vermindert.

Bekanntlich kann man sich durch Umformung der Photoströme in Wechselströme von den Schwankungen der Gleichstromkomponente des Photostromes weitgehend frei machen und für die so erhaltenen Wechselströme mit großer Konstanz einen hohen Verstärkungsgrad erhalten. Nach diesem Prinzip sind zahlreiche Methoden entwickelt worden, bei denen fast ausschließlich der auf die Photozelle treffende Lichtstrom schon vor der Röhrenverstärkung mechanisch, etwa mit Hilfe einer rotierenden Lochscheibe, zerhackt wird. Man gewinnt dabei den weiteren Vorteil, daß der schon im Zellkreis entstehende Wechselstrom von Änderungen des Gleichstromes, die etwa durch Streulicht usw. bedingt sein können, leicht zu trennen ist.

Wir haben für unsere Zwecke einen netzanschlußbetriebenen Verstärker entwickelt, der mit nur zwei Stufen bei kleinem Störspiegel einen sehr hohen Verstärkungsgrad zu erzielen erlaubt. Der Ausgangswechselstrom wird mittels einer Diode gleichgerichtet, wodurch sich mit Hilfe neuer Schaltmöglichkeiten eine hohe Empfindlichkeit erreichen läßt.

---

[1]) Physikalische Methoden der analytischen Chemie I, 173, Leipzig 1933; II (im Erscheinen); B. Lange, Chem. Fabrik **8**, 31, 1935; R. Sewig, Objektive Photometrie. Berlin, Springer, 1935; Fr. Müller, ZS. f. Elektrochem. **40**, 46, 1934.

Der optische Teil unserer Anordnung wird an anderer Stelle beschrieben. Der Lichtstrom wird nach Durchsetzen des Untersuchungsgefäßes, Filters, Reflexionsanordnung und ähnlichen durch eine rotierende Lochscheibe mit 20 Löchern, die auf der Welle eines Synchronmotors von 1500 Uml./min sitzt, zerhackt. Der entstehende Wechselstrom von der Frequenz 500 Hertz wird zweistufig verstärkt. Im Ausgang kann über den Transformator ein Lautsprecher, ein Wechselstrommeßinstrument oder eine neuartige Diodenschaltung angeschlossen werden. Der Verstärker, dessen Aufbau Fig. 1

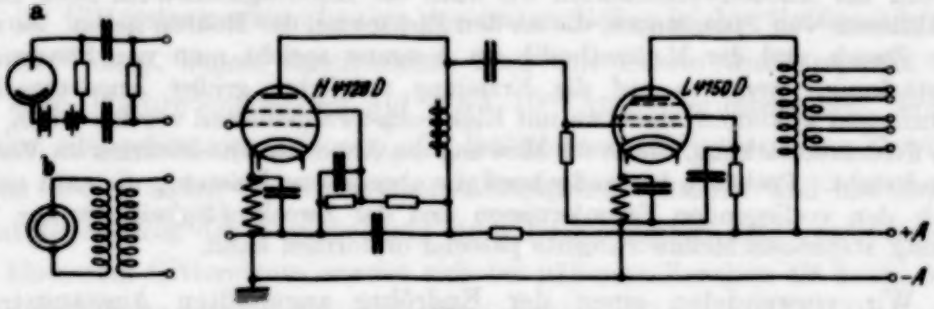


Fig. 1.

zeigt, hat einen normalen Netz- und Siebteil, der in der Zeichnung weggelassen ist. a) und b) zeigen die Ankopplungen für Vakuum- bzw. Sperrschichtphotozellen. Die Verwendung von Röhren kleinsten Durchgriffs erfordert natürlich besonders sorgfältigen Aufbau und Abschirmung[1]). Auf eine transformatorische Stufenverstärkung zwischen beiden Röhren wurde verzichtet. Die Schwing- und Pfeifneigung wird bei Verwendung eines NF-Transformators größer, ganz abgesehen davon, daß es Schwierigkeiten machen dürfte, einen Kopplungstransformator mit einer so hohen, dem großen Innenwiderstand der ersten Röhre (etwa 2 MΩ!) angepaßten Impedanz zu finden. Außerdem ist die Röhrenverstärkung so hoch (erste Röhre etwa 5000, zweite 175), daß man zugunsten des stabileren Betriebes auf die Übersetzung zwischen den beiden Röhren verzichten kann. Schließlich kann man das Versäumte im Ausgangstransformator zweckmäßiger nachholen. Die Wechselstromleistung der Endröhre ist so groß (etwa 1,5 Watt), daß man der Sekundärseite des Ausgangstransformators beträchtliche Ströme entnehmen kann, was für direkte Steuerung von Relais usw. immerhin vorteilhaft ist. Beträgt die Aussteuerung aber nur wenige Prozent, dann bricht die Anodenwechselspannung schon allein durch den Eigenverbrauch des Meßinstrumentes zusammen. Das kann so weit gehen, daß man an einem empfindlichen Wechselstrommeßinstrument nur

[1]) Die Ankopplungselemente und die Gleichrichtung im Ausgang waren in besonderen Abschirmkästchen untergebracht, die durch kapazitätsarme abgeschirmte Kabel mit dem Verstärkerkasten verbunden waren.

wenige Skalenteile Ausschlag erhält, wodurch die Meßgenauigkeit wesentlich sinkt. Diese Schwierigkeiten lassen sich, wie später erörtert werden wird, durch Umgestaltung des Ausgangs völlig vermeiden. Davon zunächst abgesehen ist offenbar die obere Grenze der Verstärkerleistung bedingt durch den Aussteuerungsbereich bzw. die maximale Wechselstromleistung der Endröhre.

Die oft diskutierte Frage, ob man eine „Spannungsverstärkung" oder eine „Stromverstärkung" zugrunde legen soll, ist ein Streit um Worte. An sich sind sowohl der Anodenwechselstrom wie auch der Anodengleichstrom einer Röhre Funktionen von *Spannungen*, die an den Elektroden der Röhren liegen. Je nach dem Zweck und der Meßmethodik im Ausgang spricht man von Spannungsverstärkung, wenn es auf die Erzielung möglichst großer Anodenwechselspannungen ankommt, die etwa mit Elektrometern gemessen werden sollen, und von Stromverstärkung, wenn die Messung des Anodenwechselstromes im Vordergrund steht. Praktisch ist maßgebend die abgegebene Leistung, die man sich je nach den vorliegenden Erfordernissen und der Zweckmäßigkeit der zur Verfügung stehenden Meßinstrumente passend umformen kann.

Wir verwendeten einen der Endröhre angepaßten Ausgangstransformator mit je einer nieder- und hochohmigen Sekundärwicklung, die zur Primärseite im Verhältnis von etwa 1 : 10 und 1 : 100 untersetzt waren. Der niederohmige elektrodynamische Lautsprecher hatte einen eigenen eingebauten Transformator. Als Meßinstrument benutzten wir zunächst ein Multavi II mit Endausschlag der Skale für 3, 15, 60, 300 mA, 1, 5 und 6 Amp. Die zugehörigen Instrumentwiderstände betrugen 300, 76, 20, 4, 0,8 und 0,2 Ohm. Wir konnten damit bei Widerstandsankopplung den von sehr kleinen Lichtintensitäten herrührenden Photostrom von $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ Amp. im Eingang mit 12, 5 mA im Ausgang ablesen, erzielten also eine 500000fache „Verstärkung" (wenn man hierzu einmal die Größe des Ausgangsstromes mit der des unverstärkten Stromes vergleichen will). Ein Eingangsstrom von einigen μA ergab bei kurzem vorsichtigem Anschließen des Meßinstruments an die niederohmige Sekundärwicklung des Ausgangstransformators einen Ausschlag von über $^3/_4$ Amp. Kleine Lichtintensitätsänderungen durch Einschalten von Filtern, Färbungen, Trübungen usw. in den Strahlengang lassen sich so in Stromänderungen von Hunderten von mA für Steuerzwecke usw. umsetzen.

Eine Reihe hier nicht weiter im einzelnen zu erörternder Änderungen bietet die Möglichkeit, den Verstärkungsgrad noch weiter zu verbessern. Man kann z. B. etwa unter Erhöhung der Saugspannung an der Photozelle den Ableitewiderstand in Eingang heraufsetzen, eine entsprechende Übersetzung zwischen den beiden Röhren einschalten, den Ausgangstransformator ändern, als zweite Röhre eine solche mit einem höheren Verstärkungsfaktor

wählen, den Störspiegel durch Stabilisierung des elektrischen und optischen Einganges herabsetzen usw. Natürlich geht dabei die obere Grenze der zu messenden Lichtintensität wegen des Aussteuerungsbereichs bzw. der maximalen Wechselstromleistung der Endröhre immer weiter zurück. Für die untere Grenze der Verstärkerleistung sind in erster Linie die Höhe des Gitterstromes der Eingangsröhre, daneben die Beschaffenheit der Kopplungsglieder zwischen Photozelle und Eingangsröhre, und der annähernde Verlustfaktor der Ankopplung maßgebend. Wenn man einmal annimmt, daß die Gitterstrom*schwankungen* der ersten Röhre in der Größenordnung von 10^{-10} Amp. liegen, dann könnte man von diesem Gesichtspunkt aus mit dem Photowechselstrom auf etwa 10^{-9} Amp. heruntergehen, womit bereits, abgesehen von anderem, die Isolationsschwierigkeiten ins Gewicht fallen. Der von der Gleichstromverstärkung her bekannte und mit Erfolg benutzte Ausweg der Vorschaltung einer hochisolierten Elektrometerröhre mit kleinstem Gitterstrom erweist sich bei näherem Zusehen als kaum oder nur unter besonderen Schwierigkeiten gangbar. Eine einfache Rechnung ergibt nämlich, daß — bei der Frequenz von 500 Hertz — die schädlichen Kapazitäten der Abschirmungen gegen die Photostromleitungen schon bei 10^{-10} Amp. bzw. $Rc \sim 10^{10}$ nicht größer als etwa $3 \cdot 10^{-3}$ cm sein dürfen. Selbst bei möglichst direktem Anbau von Photozelle an den Verstärker blieben noch die beträchtlichen dielektrischen Verluste an Kondensatoren und Widerständen. Man könnte sich hier so helfen, daß man die Umformung des Gleichstromes in Wechselstrom nicht vor, sondern erst nach der ersten Verstärkerstufe vornimmt, etwa durch einen „Zerhacker“[1]).

Für unser Anwendungsgebiet der Verstärkung, die photoelektrische Analyse, kam es darauf an, *Differenzen* von Intensitäten genau und empfindlich zu messen. Wenn man etwa eine durch eine Färbung oder Trübung bewirkte Änderung des Licht- bzw. Photostromes möglichst empfindlich messen will, so muß man offenbar grundsätzlich so verfahren, daß man ohne das Licht absorbierende Filter mit einer möglichst geringen Eingangsintensität arbeitet, damit bei vorgeschaltetem Filter usw. die prozentuale Intensitätsänderung und damit die verstärkte Stromänderung möglichst groß wird. Diese Erwägung erfordert ein relativ empfindliches Instrument mit großer Skalenlänge.

In idealer Weise werden diese Bedingungen erfüllt, wenn man die Ausgangswechselspannung mit einer Diode gleichrichtet und in einer geeigneten Kompensationsschaltung immer auf den vollen Skalenausschlag

[1]) Siehe etwa E. Wöhlisch, ZS. f. Biol. **92**, 26, 1931.

einstellt. Fig. 2 zeigt die Anordnung. D ist eine Valvo-Duo-Diode, $AB1$ Heizspannung 4 Volt (indirekt), Heizstrom etwa 0,65 Amp. —, von der der eine Anodenanschluß frei bleibt. Der Energieverbrauch ist sehr klein. Fig. 3 zeigt die mit bekannten Spannungen erhaltene I/E-Charakteristik der Diode von 0 bis 30 Volt. Die kleinen Abweichungen vom geradlinigen Verlauf sind für unsere Zwecke völlig unerheblich. Sie dürften auch in vielen anderen Fällen nicht stören, so daß die Diode — eventuell mit einer vorgeschalteten Übersetzung — als außerordentlich einfaches und billiges Instrument zum Messen von Wechselspannungen verwendet werden kann.

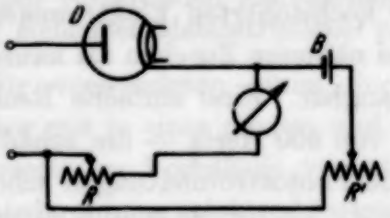


Fig. 2.

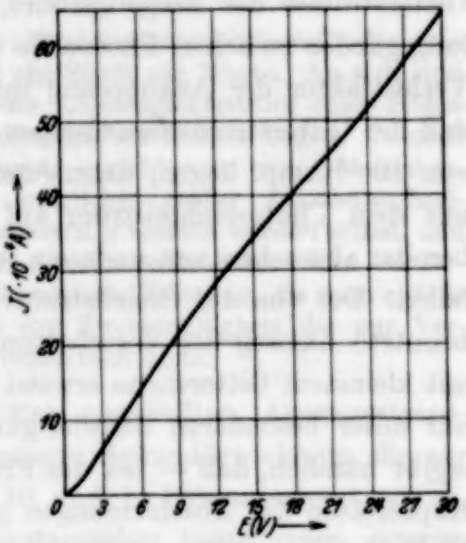


Fig. 3.

Ein großer Vorteil der Anordnung besteht darin, daß man immer einen Vollausschlag am Meßinstrument erzielen kann. Beträgt beispielsweise bei einer bestimmten Lichtintensität an einem Instrument mit einem Skalenendwert von 1 mA der Ausschlag nur 50% des Vollausschlages, dann geht man einfach auf einen anderen Meßbereich bzw. auf ein Instrument mit dem Endwert 0,1 mA über und stellt den Vollausschlag mit Hilfe des regelbaren Vorwiderstandes R ein. Dieses Verfahren der Empfindlichkeitssteigerung durch Schwächung der Eingangsintensität und Übergang zu einem empfindlicheren Meßinstrument kann man bis zur durch den Störspiegel gezogenen Grenze treiben. Dieser Störspiegel liegt erst bei etwa $5 \cdot 10^{-7}$ Amp.!

Bei Verwendung stromempfindlicher Meßinstrumente ist es erforderlich, den Anlaufstrom der Diode, der etwa 0,1 mA beträgt, zu kompensieren. Dies geschieht mittels B (wozu ein Trockenelement genügt) und Kompensationswiderstand R'[1]). Die damit verbundene geringe Komplikation der Apparatur wird reichlich durch den Vorteil aufgewogen, daß man nunmehr alle kontinuierlich in dem Verstärker eingehenden Störungen mit wegkompensieren kann! Man kann ferner beispielsweise bei Trübungsmessung

[1]) R muß mit in die Kompensation eingeschlossen werden, weil sich sonst beim Übergang auf einen anderen Meßbereich der Nullpunkt ändert.

im abgebeugten Licht, wenn man zunächst das Medium ohne Trübung untersucht, etwaige unerwünschte durch Streu- oder Reflexionslicht hervorgerufene kleine Ausschläge am Meßinstrument durch diese Kompensation beseitigen und so die Meßempfindlichkeit erhöhen. In ähnlichen Fällen läßt sich eine Gegentakt- oder überhaupt eine Anordnung, bei der man eine reine Änderung voll anzeigen will, in einfachster Weise durch diese Methode ersetzen.

Die Empfindlichkeit der gesamten Anordnung ist außerordentlich groß. Messungen von Färbungen, z. B. für die lichtelektrische Kolorimetrie, p_H-Bestimmungen usw. lassen sich mit großer Exaktheit ausführen. Wenn man durch Verwendung von monochromatischen Strahlen mit geeigneten Filtern und entsprechenden Photozellen das Absorptionsmaximum der zu untersuchenden Färbung dem eingestrahlten Spektralbereich möglichst anpaßt, so ergeben Färbungen, die visuell nicht mehr erfaßbar sind, bereits an einem Instrument von 0,2 mA Vollausschlag Ausschläge von 50 Skalenteile, desgleichen ganz schwache Trübungen im abgebeugten Licht, wenn man entsprechend starke Lichtquellen und eine günstige optische Anordnung verwendet.

Die Messungen, über die Einzelheiten an anderer Stelle veröffentlicht werden, wurden mit einer Cs-Zelle Pz 8 (AEG) bzw. einer K-Zelle (Pressler) mit Widerstandsankopplung ausgeführt. Wenn man für Sperrschichtzellen mit ihrer an sich größeren Stromausbeute eine Verstärkung überhaupt für notwendig hält, so läßt sie sich mit Transformatorenankopplung sehr gut und mit hohem Verstärkungsgrad ausführen. Auch eine Gegentaktanordnung mit zwei Zellen-Teilung des Lichtes durch einen halbversilberten Spiegel hinter der Lochscheibe und Anschluß der beiden Zellen an je eine Primärwicklung des Gegentakttransformators oder noch einfacher eine Schaltung mit einer Differentialsperrschichtzelle — arbeiteten im Prinzip durchaus befriedigend. Die Empfindlichkeit geht aber bei dieser Anordnung um etwa 50 % zurück, weil infolge der relativ hohen Kapazität der (Photron-) Zellen — etwa 0,5 μF — der eine Eingangskreis einen kapazitiven Nebenschluß zum anderen darstellt, wodurch die Verluste, die an sich bereits bei der Ankopplung einer Zelle wegen ihrer Eigenkapazität auftreten, noch wesentlich vergrößert werden. Auch aus diesem Grunde und weil hier der Aufbau optisch sorgfältig ganz symmetrisch geschehen muß, ist die oben erwähnte einfachere Diodenanordnung vorzuziehen.

Anregung des Stickstoffkerns zur H-Strahlemission durch Polonium-α-Strahlen[1]).

Von **H. Stegmann** in Halle.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1935.)

Die durch Polonium-α-Strahlen aus Stickstoff ausgelösten Kernprotonen werden untersucht. Es treten drei energetisch verschiedene Reichweitengruppen von Protonen auf, von denen zwei durch Resonanzeindringung des α-Teilchens zustandekommen. Aus der Änderung der Protonenreichweiten mit dem Winkel zwischen α- und H-Strahl läßt sich die Masse des entstehenden Kerns zu $M = 17$ bei allen drei Gruppen errechnen.

Einführung. Die Blackettschen Wilson-Aufnahmen[2]) der Umwandlungen des Stickstoffkerns durch α-Teilchenstoß ließen erkennen, daß das α-Teilchen unter Emission eines Protons in den Stickstoffkern eingebaut wird. Bezüglich der Energietönung dieser Prozesse lieferten Blacketts Untersuchungen kein eindeutiges Ergebnis. Weiterhin wurde die Stickstoffumwandlung durch α-Strahlen von Chadwick[3]) und von Pollard[4]) untersucht. Die vorstehende Arbeit berichtet über Untersuchungen in derselben Richtung mit der Halleschen Elektrometerapparatur. Die Messungen zeigen, daß beim Stickstoff drei energetisch verschiedene Protonengruppen auftreten, deren Anregungsfunktionen weitgehend sichergestellt werden konnten. Inwieweit sich die Ergebnisse bei der Stickstoffumwandlung in die der umwandelbaren leichten Elemente einordnen lassen, ist von Pose[5]) in einer zusammenfassenden Darstellung angegeben worden.

Meßmethodik. Die Untersuchungen bei der Stickstoffumwandlung wurden mit dem Hoffmannschen[6]) Duantenelektrometer durchgeführt. Die Weiterentwicklung der Apparatur durch verbesserte Untersuchungsmethoden wird von Pose[7]) und von Diebner[8]) eingehender beschrieben. Die Elektrometerempfindlichkeit betrug 3330 Elementarquanten pro mm bei 2 m Skalenabstand.

Die Messungen hatten zum Ziel, einmal die Anregungsfunktion der N-Kernprotonen, weiterhin die Änderung ihrer Energie mit dem Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl zu ergründen. Aus dem letzteren

---

[1]) Siehe H. Stegmann, Phys. ZS. **16**, 636, 1934. — [2]) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 349, 1925. — [3]) J. Chadwick, ebenda **130**, 463, 1931. — [4]) E. C. Pollard, ebenda **141**, 375, 1935. — [5]) H. Pose, Phys. ZS. **16**, 633, 1934. — [6]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **80**, 779, 1926. — [7]) H. Pose, ZS. f. Phys. **56**, 405, 1929; **60**, 156, 1930; **64**, 1, 1930; **67**, 194, 1931; **72**, 528, 1931. — [8]) K. Diebner, ebenda **85**, 373, 1933.

ist auf die Masse des Restkerns zu schließen. Als α-Strahlquelle diente ein Poloniumpräparat. Sämtliche Reichweitenangaben wurden auf einen Druck von 760 mm und eine Temperatur von 0° bezogen. Bei der Primärabsorption wurden für geringe Dicken Gold- und Aluminiumfolien verwendet, während von 6 mm an aufwärts Glimmerfolien eingesetzt wurden. Die zur Sekundärabsorption der H-Strahlen benutzten Folien wurden in Stufen von 4 mm Luftäquivalent variiert, wobei das Absorptionsvermögen der Folien gegenüber α-Strahlung durch Szintillationsbeobachtung und durch elektrometrische Messung bestimmt wurde. Als stickstoffhaltige Substanz

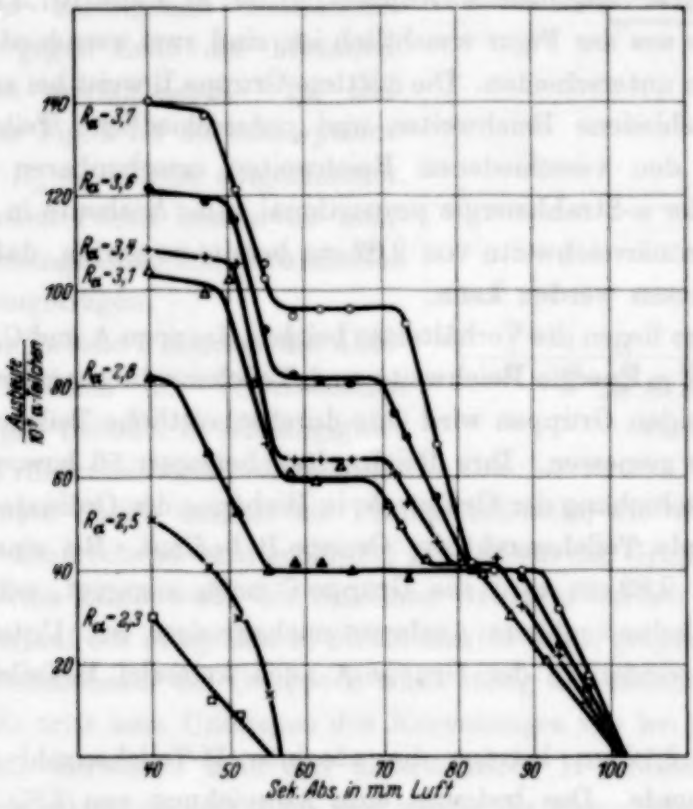


Fig. 1.

wurde Dicyandiamid benutzt. Der in der Substanz enthaltene Kohlenstoff ist nicht zertrümmerbar, wie aus einer Arbeit von Pose[1]) hervorgeht. Die dort gefundene Ausbeute ist kleiner als 0,1 pro 10^7 α-Teilchen. Die Ausbeuterechnung wurde unter der Annahme der gleichmäßigen Verteilung der Atomtrümmer über alle Winkelbereiche durchgeführt. Die angegebenen Werte sind auf den ganzen Raumwinkel und auf reinen Stickstoff umgerechnet, wobei einem H-Teilchen einer Ausbeute von $16 \cdot 10^{-7}$ H-Teilchen pro α-Teilchen entsprach.

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **60**, 156, 1930.

1. Versuchsreihe. Die nun folgenden Ergebnisse, die die Abhängigkeit der Ausbeute und Energie der H-Teilchen von der Primärenergie wiedergeben, wurden bei einem Untersuchungswinkel $\varphi = 90^0$ gefunden. In Fig. 1 sind die bei verschiedenen Primärreichweiten aufgenommenen Absorptionskurven eingezeichnet. Die Kurve bei $R_\alpha = 3{,}72$ cm stellt den integralen H-Strahleffekt dar, d. h. es wirken die α-Strahlen mit den Geschwindigkeiten Null bis $1{,}59 \cdot 10^9$ cm/sec. Auf der Ordinate ist die Ausbeute pro 10^7 α-Teilchen, und auf der Abszisse sind die Reichweiten in mm Luftäquivalent aufgetragen.

Es treten drei verschiedene Gruppen mit 56; 81,5 und 101,5 mm Reichweite auf. Wie aus der Figur ersichtlich ist, sind zwei verschiedene Typen von Gruppen zu unterscheiden. Die mittlere Gruppe B weist bei variierender α-Energie verschiedene Reichweiten und unterschiedliche Teilchenzahlen auf. Die aus den verschiedenen Reichweiten errechenbaren Protonenenergien sind der α-Strahlenergie proportional. Die Ausbeute in Gruppe B ist bei einer Primärreichweite von 2,82 cm bereits so gering, daß sie nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Gruppen A und C, bei denen bei variierender α-Energie Reichweite und Teilchenzahl zunächst konstant bleiben. Bei beiden Gruppen wird eine durchschnittliche Teilchenzahl von 2,6 pro Stunde gemessen. Ihre Reichweiten betragen 56 bzw. 101,5 mm. Die Parallelverschiebung der Gruppe A, in Richtung der Ordinate, ist durch die sich ändernde Teilchenzahl der Gruppe B bedingt. Bei einer Primärreichweite von 2,82 cm wird die Gruppe C noch angeregt, während bei $R_\alpha = 2{,}52$ cm keine meßbare Ausbeute nachzuweisen ist. Unterhalb von $R_\alpha = 2{,}32$ cm werden in der Gruppe A auch keinerlei H-Teilchen mehr nachgewiesen.

Bei $R_\alpha = 2{,}12$ cm beträgt die absolute H-Teilchenzahl nur noch 0,2 Teilchen/Stunde. Das bedeutet eine Abweichung von 5% vom Verseuchungseffekt. Da der mittlere relative Fehler in der Nähe von 10% liegt, so ist der Wert von 0,2 Teilchen als innerhalb der Fehlergrenzen der Messung liegend anzusehen. Bei $R_\alpha = 2{,}12$ cm treten somit keine H-Teilchen mehr auf. Andererseits betrug bei 2,32 cm Reichweite die entsprechende Abweichung 23%, bei 9% mittlerem Fehler, d. h. aber, daß für diese Primärreichweite noch H-Teilchen vorhanden waren. Bei diesen kleinen Effekten besitzen die Ausbeuteangaben nur geringe Genauigkeit.

Die Verwaschung der Absorptionskurven nimmt bei allen drei Gruppen mit geringer werdender α-Energie deutlich zu, wie aus der Steilheit des Abfalls der einzelnen Gruppen gegen die Abszisse zu erkennen ist. Sie

resultiert aus den α- bzw. H-Energien, die durch die teils senkrechten, teils schrägen Strahlen beim Auftreffen auf die Absorptionsfolien verschieden ausfallen. Bei den Messungen mit $\varphi = 90^0$ wurden insgesamt 11800 Teilchen bei einer Registrierdauer von 1510 Stunden ausgewertet. Für jeden der Meßpunkte wurde eine durchschnittliche Teilchenzahl von 155 registriert, was einem mittleren relativen Fehler unter 10% entspricht. Die Realität der drei verschiedenen Gruppen wird durch das ansteigende Ionisationsvermögen gegen Ende der Protonenreichweiten gewährleistet. Im Diagramm der Fig. 2 ist die Absorptionskurve bei $R_\alpha = 3{,}72$ cm eingezeichnet. Die für jeden Punkt bestimmte mittlere Ionenmenge ist in den gestrichelten Kurven eingetragen.

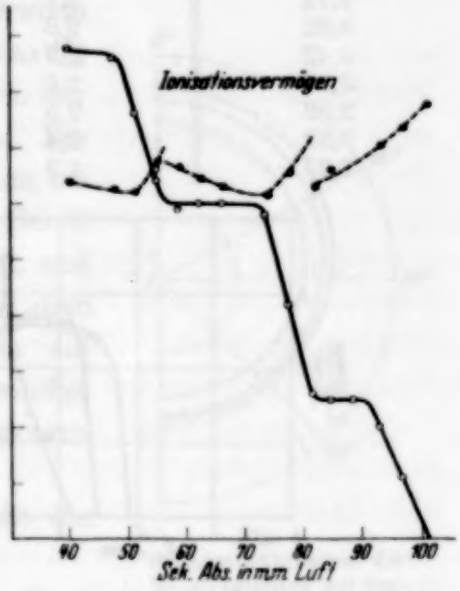


Fig. 2.

In der Tabelle 1 werden die absoluten H-Teilchen der verschiedenen Gruppen pro Stunde, in Abhängigkeit von der Primärreichweite, dargestellt. Die erste Spalte enthält die Primärreichweite, die weiteren Spalten geben die entsprechend dazu gehörigen H-Teilchen der Gruppen A, B und C wieder. Diese Zahlenwerte der einzelnen Gruppen werden in der Fig. 3a, die den Verlauf des integralen H-Strahleffektes zeigt, graphisch dargestellt.

Die Teilchenzahl der Gruppe B sinkt stetig bei abnehmender Primärenergie. Es tritt kein Umbiegen des Kurvenzuges wie bei den Gruppen A und C auf. Errechnet man den differentiellen H-Strahleffekt (Fig. 3b), so läßt sich erkennen, daß auch hier wieder die klare Scheidung der zwei verschiedenen Gruppenarten auftritt. Die H-Teilchenzahlen pro mm Primärreichweite wurden auf der Ordinate, und die Reichweiten der α-Strahlen auf der Abszisse aufgetragen. Aus dem Maximum der Anregungskurve der Gruppe A ist zu schließen, daß bereits bei einer Primärreichweite von $R_\alpha = 2{,}2$ cm H-Teilchen in dieser Gruppe angeregt werden. Für die Gruppe C liegt das Anregungsmaximum bei $R_\alpha = 2{,}6$ cm. Da die Bestimmung der H-Teilchenzahlen bei geringen Primärenergien schwierig durchzuführen ist, so soll hier davon abgesehen werden, etwas über die Halbwertsbreiten[1]) der Anregungskurven der Gruppen A und C auszusagen.

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **72**, 529, 1931.

Tabelle 1 zu Fig. 3.

1	2	3	4
R_a in cm Luft	Zahl der H-Teilchen in		
	Gruppe A	Gruppe B	Gruppe C
3,72	2,7	3,5	2,5
3,62	2,6	2,5	2,55
3,42	2,7	1,4	2,6
3,12	2,6	1.1	2,65
2,82	2,5	—	—
2,52	2,4	—	—
2,32	1,9	—	—

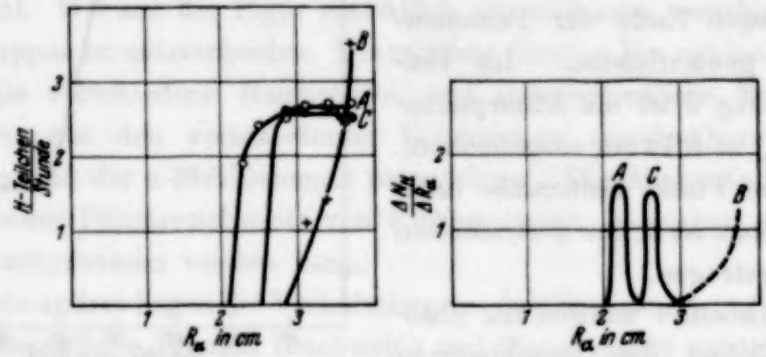


Fig. 3.

2. Versuchsreihe. Das Ziel der folgenden Messungen besteht darin, die Protonenreichweiten in Abhängigkeit von den verschiedenen Winkeln zwischen Primär- und Sekundärstrahl zu erhalten. Die Messungen geschahen für die Winkel $(60 \pm 8)^0$, $(90 \pm 11)^0$ und $(135 \pm 16)^0$. Insgesamt wurden 16000 Teilchen registriert. Tabelle 2 zeigt die Protonenreichweiten zu den entsprechenden Winkeln.

Tabelle 2.

1	2	3	4
Gruppe	Winkel	R_H in mm	v_H in 10^9 cm/sec
A	0^0	100	2,21
B	0	135	2,44
C	0	163	2,60
A	60	61	1,87
B	60	87	2,11
C	60	115	2,26
A	90	56	1,82
B	90	81,5	2,07
C	90	101,5	2,22
A	135	51,3	1,77
B	135	73,6	1,99
C	135	82,5	2,08

Die Gruppen A, B und C sind in der ersten Spalte vermerkt. Spalte 2 enthält die Untersuchungswinkel φ. Die mit Hilfe der Geigerschen Beziehung ($v^3 = a \cdot R$) errechneten v_H-Werte der letzten Spalte ergeben sich aus den bezeichneten Reichweiten in Spalte 3. Beim Untersuchungswinkel 0^0 wurden die Reichweiten der Gruppen A und B aus den bei $\varphi = 90^0$ angegebenen berechnet. Die Reichweite der Gruppe C bei $\varphi = 0^0$ wurde von Pollard[1]) übernommen und weicht um nur 1,5% von der in vorliegender Arbeit umgerechneten ab. Die Reichweiten der Gruppe A fallen von 100 mm bei $\varphi = 0^0$ bis auf 51,3 mm bei $\varphi = 135^0$. Bei B variiert die Reichweite von 135 bis 73,6 mm, und die Reichweiten der Gruppe C werden in dem angegebenen Winkelintervall von 163 mm auf 82,5 mm reduziert. Werden die Geschwindigkeiten (v_H) der H-Teilchen in ein Polardiagramm eingetragen, so entsteht Fig. 4.

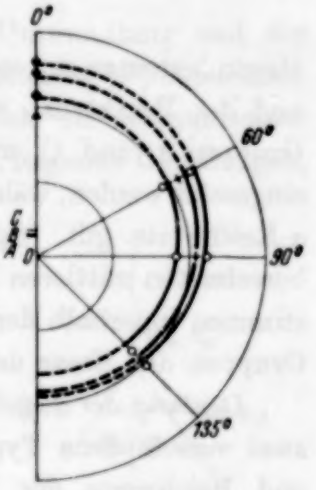


Fig. 4. Geschwindigkeiten der N—H-Teilchen bei verschiedenen Winkeln.

Der mit ▲ bezeichnete Wert entspricht der kürzesten Gruppe von Pollard.

Bothe[2]) beschreibt diese Art der Behandlung der H-Teilchen bei verschiedenen Winkeln in einer seiner Arbeiten. In Richtung der Winkelstrahlen sind die Geschwindigkeiten in 10^9 cm/sec abgetragen. Es zeigt sich, daß durch die Meßpunkte Kreise gelegt werden können, deren Radien (r) nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt werden. Mit sehr geringen Abweichungen liegen die Punkte auf den Kreisen, deren Kreismittelpunkte für die einzelnen Gruppen in Richtung des Winkelstrahles O um Beträge d verschoben werden. Die d-Werte werden der Tabelle 3 entnommen.

Tabelle 3.

Verschiebung des Symmetriezentrums für Protonen aus N.

1	2	3		4	5
Gruppe	d beobachtet	d berechnet		r beobachtet in 10^9 cm/sec	r^2 in 10^{18} cm/sec
		$M = 17$	$M = 13$		
A	0,29	0,296	0,381	1,89 ± 0,12	3,56
B	0,30	0,354	0,455	2,12 ± 0,09	4,50
C	0,34	0,314	0,405	2,25 ± 0,10	5,08

[1]) E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 375, 1933. — [2]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **63**, 381, 1930.

Die Bezeichnung der verschiedenen Gruppen steht sämtlichen Spalten voran. Es folgen in Spalte 2 die gemessenen d-Werte, die im Polardiagramm eingezeichnet sind. Spalte 3 zeigt die berechneten d-Größen nach einer später zu begründenden Gleichung

$$d = \frac{m_a \cdot v_a}{M + m_H}.$$

Hierin bedeuten m_a, m_H und M die Massen des α-Teilchens, des H-Teilchens und des Restkerns. v_a ist die Geschwindigkeit der α-Teilchen. Bei den Gruppen A und C muß für v_a die entsprechende Anregungsreichweite eingesetzt werden, während für die Gruppe B für v_a die maximal verwendete α-Reichweite gilt. Spalte 4 enthält die beobachteten r-Werte mit den berechneten mittleren Fehlern. Die beobachteten und berechneten d-Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut überein, wenn für alle drei Gruppen die Masse des Restkerns gleich 17 wird.

Deutung der Ergebnisse. Bei der Umwandlung des Stickstoffs treten zwei verschiedene Typen von Gruppen auf. Einmal bleibt Teilchenzahl und Reichweite der Protonen bei variierender α-Reichweite konstant. Diese Beobachtung liegt bei den Gruppen A und C vor. Diese bestimmten Protonenreichweiten bedingen je ein Linienspektrum. Die Protonenenergie dieser sogenannten Resonanzgruppen, wie sie von Pose beim Aluminium[1]) und Fluor[2]) benannt werden, ergibt sich nach der Theorie von Gamow[3]) zu

$$E_H = E_a + (E_a^0 - E_H^0).$$

In dieser Gleichung bedeutet E_H die Protonenenergie, E_a die Energie der verwendeten α-Strahlquelle, E_a^0 die Bindungsenergie des eingefangenen α-Teilchens und E_H^0 die Ablösearbeit der H-Teilchen. Die Energie des Restkerns ist in dieser Gleichung vernachlässigt. Bei den Gruppen A und C wird das α-Teilchen eingefangen, d. h. es entsteht bei der Umwandlung des Stickstoffkerns ein Sauerstoffkern mit der Masse 17, wie Gapon[4]) angibt. Die Umwandlung geschieht nach folgender Gleichung:

$$N_{14} + He_4 = O_{17} + H_1.$$

Nach Gapon müssen bei jeder Umwandlung stabile Kerne entstehen, was für O_{17} zutrifft.

Einen klaren Entscheid über den wirklich entstehenden Restkern gibt die Richtungsverteilung der H-Teilchen aus Stickstoff. Aus der Überein-

---

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930. — [2]) H. Pose, ebenda **72**, 529, 1931. — [3]) G. Gamow, Phys. ZS. **30**, 717, 1929. — [4]) E. N. Gapon, ZS. f. Phys. **84**, 520, 1933.

stimmung der beobachteten und berechneten d-Werte — wenn der Restkern mit $M = 17$ entsteht — ist zu ersehen, daß bei den Gruppen A und C das α-Teilchen eingefangen wird. Die in den Gruppen A und C auftretenden H-Teilchen werden von je einer bestimmten Primärenergie angeregt. In Analogie zu der bei Al und F beschriebenen Deutung der Ergebnisse, tritt bei den Gruppen A und C ein Resonanzeffekt auf.

Die Differenz der Summenenergie nach der Umwandlung und der Energie des α-Teilchens vor dem Stoß wird als Energietönung (P) bezeichnet. Aus Energie- und Impulsbetrachtungen ergeben sich bei Kernumwandlungen, wenn der Zustand nach dem Stoß bekannt ist, folgende Gleichungen, die aus Fig. 5 zu errechnen sind:

$$\frac{m_\alpha \cdot v_\alpha^2}{2} = \frac{m_H \cdot v_H^2}{2} + \frac{M \cdot V^2}{2} - P, \qquad (1)$$

$$m_\alpha \cdot v_\alpha = m_H \cdot v_H \cdot \cos\varphi + M \cdot V \cdot \cos\psi, \qquad (2)$$

$$0 = m_H \cdot v_H \cdot \sin\varphi + M \cdot V \cdot \sin\psi. \qquad (3)$$

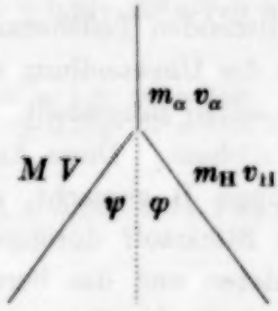


Fig. 5.

$m_\alpha v_\alpha$, $m_H v_H$ und MV bedeuten die Massen und Geschwindigkeiten der α-Teilchen, der Protonen und des Restkerns. Durch Eliminieren des Winkels ψ und der Geschwindigkeit V des Restkerns ergibt sich folgende Gleichung:

$$r^2 = v_H^2 - 2 \cdot v_H \cdot d \cdot \cos\varphi + d^2, \qquad (4)$$

hierin ist

$$d = \frac{m_\alpha \cdot v_\alpha}{M + m_H}$$

und

$$r^2 - d^2 = \frac{m_\alpha \cdot v_\alpha^2 \cdot (M - m_\alpha)}{m_H \cdot (M + m_H)} + \frac{2 \cdot P}{m_H \cdot (1 + m_H/M)}.$$

Die Gleichung (4) stellt eine Kreisgleichung dar. Der Mittelpunkt des Kreises (Radius r) ist um den Betrag d gegen den Nullpunkt verschoben. Der Wert der Energietönung errechnet sich wie folgt:

$$P = m_H \cdot r^2 \cdot (M + m_H)/2 \cdot M + m_\alpha \cdot v_\alpha^2/2 \cdot (m_\alpha/(M + m_H) - 1).$$

Die r-Werte sind in der Tabelle 3 verzeichnet. Für die Gruppe A ergibt sich folgender P-Wert:

$$P_A = (-0{,}95 \pm 0{,}24) \cdot 10^6 \text{ e-Volt},$$

bei einem Restkern mit der Masse 17, der Anregungsreichweite $v_a = 2{,}2$ cm und einem r-Wert von $(1{,}89 \pm 0{,}12) \cdot 10^9$ cm/sec.

Bei der Gruppe C wurde P_C zu

$$P_C = (-0{,}41 \pm 0{,}23) \cdot 10^6 \text{ eVolt}$$

berechnet, durch $M = 17$, $v_a = 2{,}6$ cm und $r = (2{,}25 \pm 0{,}1) \cdot 10^9$ cm/sec.

Die Beträge der hier verwendeten Anregungsenergien der Gruppen A und C liegen unter dem von Pollard angegebenen Wert der Potentialschwelle von 4,1 bis $4{,}4 \cdot 10^6$ e-Volt.

Ein wesentlich anderer Fall liegt bei der Gruppe B vor. Nach den Ergebnissen bei dem Untersuchungswinkel $\varphi = 90^0$ konnte man vermuten, daß auf Grund der sich ändernden Protonenreichweiten als auch der variierenden Teilchenzahlen das α-Teilchen nicht eingefangen wird. Diese Art der Umwandlung wurde von Chadwick[1]) als möglich, aber immerhin als selten hingestellt. Blackett[2]) spricht nur von der Einfangung des α-Teilchens. Diese Annahme wird auch in vorliegender Arbeit für die Gruppe B gemacht, nachdem die Richtungsverteilung der H-Teilchen aus Stickstoff durchgeführt war. Aus der Übereinstimmung des beobachteten und des berechneten d-Wertes für den Restkern $M = 17$, ist innerhalb der Fehlergrenzen mit Sicherheit zu sagen, daß auch bei der Gruppe B das α-Teilchen eingefangen wird. Es gilt hier ebenfalls das bei den Gruppen A und C über die Energiebeträge E_H und die Umwandlungsgleichung Gesagte. Ein Unterschied liegt allerdings vor. Bei der Gruppe B wird ein normales Eindringen des α-Teilchens mit Einfangen desselben veranschaulicht. Die H-Teilchen dieser Gruppe werden sowohl von langsamen, als auch von schnellen α-Teilchen ausgelöst. Aus dem Grunde wird für v_a die maximal verwendete α-Reichweite eingesetzt. Unter Berücksichtigung des entstehenden O_{17}-Kerns, der α-Reichweite von 3,72 cm und des r-Wertes von $(2{,}12 \pm 0{,}09) \cdot 10^9$ cm/sec, ergibt sich für die Gruppe B folgende Energietönung:

$$P_B = (-1{,}6 \pm 0{,}22) \cdot 10^6 \text{ e-Volt.}$$

Bei einem früheren Bericht über diese Ergebnisse[3]) wurde die Energietönung unter der Annahme berechnet, daß eine α-Eindringung ohne Einfangung stattfindet, also daß der Kern $M = 13$ entsteht. Auf Grund der Messungen der d-Werte läßt sich diese Annahme nicht halten, und es ergibt sich somit der für P angegebene Wert.

---

[1]) J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931. — [2]) P. M. S. Blackett, ebenda **107**, 349, 1925. — [3]) H. Stegmann, Phys. ZS. **16**. 636, 1934.

Faßt man die im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik[1]) angegebenen Energietönungswerte des Stickstoffs aus den Blackettschen Arbeiten der Jahre 1925 und 1932 so zusammen, daß sie sich im Fehlerbereich der einzelnen Gruppenenergietönungswerte der vorliegenden Arbeit befinden, so ergibt sich Tabelle 4.

Tabelle 4.

1	2	3	4
Bahn	E_α	P	
2	8,07	(+ 0,94)	
5	7,50	— 0,90	Mittelwert: $P = -0{,}87 \cdot 10^6$ e-Volt
H/S	7,03	— 0,83	[stimmt mit $P_A = (-0{,}95 \pm 0{,}24) \cdot 10^6$ e-Volt überein]
1	7,10	— 1,63	
3	5,67	— 1,69	Mittelwert: $P = -1{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt
9	3,64	— 1,41	[stimmt mit $P_B = (-1{,}6 \cdot \pm 0{,}22) \cdot 10^6$ e-Volt überein]
10	4,71	— 1,85	
12	3,93	— 1,45	
11	3,70	— 0,41	stimmt mit $P_C = (-0{,}41 \pm 0{,}23) \cdot 10^6$ e-Volt überein

Gesamtmittelwert: $(-1{,}27 \pm 0{,}13) \cdot 10^6$ e-Volt.

Spalte 1 enthält die Nummern der Aufnahmen. Der mit H/S bezeichnete Wert stammt von Harkins und Gans. In Spalte 2 ist die α-Strahlenergie in 10^6 e-Volt gegeben. Die Energietönungen P in 10^6 e-Volt füllen die dritte Spalte aus. Spalte 4 gibt die berechneten Mittelwerte zum Vergleich mit den hier gefundenen wieder. Der Wert $P = +0{,}94 \cdot 10^6$ e-Volt soll außerhalb der Betrachtungen stehen. Die Blackettschen Werte lassen sich also zwanglos in drei Wertegruppen einteilen, deren Energietönungen mit den hier gefundenen innerhalb der Fehler übereinstimmen. Die Hauptfehler bei der Bestimmung der Energietönung werden durch die Fehlergrenzen der die P-Werte bestimmenden r-Größen berücksichtigt. Die verschiedenen Energietönungen sind also nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen.

Aus Energiebetrachtungen ist zu ersehen, daß für die Energietönung $P = (E_a^0 - E_H^0)$ gesetzt werden kann, wenn das α-Teilchen eingefangen wird. Da nun bei den einzelnen Gruppen P negativ ist, so ergibt sich hieraus, daß das Niveau des eingefangenen α-Teilchens höher als dasjenige des ausgelösten H-Teilchens liegt. Der Übergang eines α-Teilchens, das zunächst auf ein höheres Niveau eingebaut wird, auf das Grundniveau, muß unter

[1]) H. Pose, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. **6**, III, 106.

Emission von γ-Quanten vor sich gehen. Es ist somit bei der Stickstoffumwandlung durch Polonium-α-Strahlen eine γ-Strahlung zu erwarten.

Daß bei der Umwandlung des Stickstoffs tatsächlich eine γ-Strahlung auftritt, ist von Kara-Michailowa[1]) und von Savel[2]) während der Durchführung der in vorliegender Arbeit beschriebenen Messungen nachgewiesen worden. Der von ihnen angegebene Energiewert der γ-Strahlung von $1{,}3 - 1{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt liegt in der Größenordnung der hier gefundenen Niveaudifferenzen.

Vergleich der Messungen mit denen anderer Autoren: Die Untersuchungen von Chadwick[3]), Steudel[4]) und Pollard[5]) wurden nach der Vorwärtsmethode mit Polonium-α-Strahlen durchgeführt. Um jene Ergebnisse mit den vorliegenden vergleichen zu können, müssen sie erst auf den Untersuchungswinkel 90^0 umgerechnet werden. Es ergibt sich, daß die gefundenen Reichweiten der verschiedenen Forscher innerhalb der durch die Apparatur gegebenen Fehlergrenzen mit der Reichweite der Gruppe C übereinstimmen. Bisher wurde nur diese eine Gruppe gefunden. Nur Pollard entdeckte eine zweite von 63 mm Luftäquivalent bei einem Untersuchungswinkel von 0^0. Andere Ergebnisse wurden nicht herangezogen, da diese mit den vorliegenden wegen der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen nicht verglichen werden können. In der vorliegenden Arbeit werden drei verschiedene Protonenreichweitengruppen sichergestellt.

Die von Pollard gefundene kürzeste Gruppe ist mit der Gruppe A nicht identisch, was einmal aus den umgerechneten Reichweiten (Tabelle 2), und zum anderen aus der Abweichung des Geschwindigkeitswertes im Polardiagramm (Fig. 4) zu ersehen ist. Wenn man auch bedenkt, daß die Bestimmung der kurzen Reichweite in der Pollardschen Arbeit sehr ungenau durch die störenden, natürlichen H-Teilchen bei kleinen Absorptionen gegeben ist, so läßt sich doch nicht die Identität der Pollardschen kurzen Gruppe mit der Gruppe A beweisen. Wahrscheinlich handelt es sich um eine noch kürzere Gruppe, die hier nicht mehr erfaßt werden konnte.

Kürzlich veröffentlichte Haxel[6]) Messungen an Kernprotonen aus Stickstoff, die mit höherer α-Energie angestellt wurden. Da Haxel nur eine Protonengruppe findet, glaubt er schließen zu dürfen, daß seine Ergebnisse im „Widerspruch" mit den hier gefundenen stehen. Haxel mißt

---

[1]) E. Kara-Michailowa, Wien. Ber. **143**, [2a], 1, 1934. — [2]) P. Savel, C. R. **198**, 1404, 1934. — [3]) J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931. — [4]) E. Steudel, ZS. f. Phys. **77**, 139, 1932. — [5]) E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 375, 1933. — [6]) O. Haxel, ZS. f. Phys. **93**, 400, 1935.

in einem ganz anderen Energiebereich der α-Strahlen und in einem anderen Sekundärabsorptionsbereich. Von Widersprüchen läßt sich also zunächst nicht sprechen.

Zusammenfassung. Bei der Umwandlung des Stickstoffs durch Polonium-α-Strahlen entstehen drei verschiedene Protonengruppen mit 56; 81,5 und 101,5 mm Reichweite. Es treten zwei verschiedene Typen von Gruppen auf.

Bei den Resonanzgruppen A und C bleibt Reichweite und Teilchenzahl bei variierender α-Reichweite konstant. Das α-Teilchen wird eingefangen. Es entsteht ein Linienspektrum. Der verbleibende Restkern ist ein Sauerstoffisotop mit der Masse 17, wie aus der Richtungsverteilung der H-Teilchen aus Stickstoff zu ersehen ist. Die H-Teilchen der Gruppe A und C werden nur von bestimmten α-Reichweiten angeregt. Aus dem berechneten *d*-Wert für die Masse $M = 17$ und dem mit ihm gut übereinstimmenden beobachteten *d*-Wert wird geschlossen, daß bei der Gruppe B das α-Teilchen eingefangen wird. Es resultiert der Restkern O_{17}. Diese Gruppe veranschaulicht einen normalen Anregungsprozeß. Die Anregungsfunktion des Stickstoffs ist bei der Gruppe A durch $R_a = 2{,}2$ cm und bei der Gruppe C durch $R_a = 2{,}6$ cm gegeben, während die dritte Gruppe sowohl von langsamen, als auch von schnellen α-Teilchen herrührt. Die auf den Untersuchungswinkel von 90^0 umgerechneten Ergebnisse der verschiedenen Forscher weisen innerhalb der Fehlergrenzen keine Abweichungen auf.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. H. Pose, sage ich meinen herzlichsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und die mannigfache Unterstützung bei ihrer Durchführung. Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann bin ich für viele Ratschläge und Weisungen zu Dank verpflichtet. Desgleichen gebührt mein Dank Herrn Dr. B. Zipprich und den Herren Assistenten des Physikalischen Institutes. Ein Teil der bei der Arbeit verwendeten Mittel war von der Deutschen Forschungsgesellschaft und der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt, denen hierfür bestens gedankt sei.

Halle/S., Institut f. Experimentalphysik d. Martin Luther-Universität.

Zahl und Reichweite der durch α-Strahlen aus Aluminium und Stickstoff ausgelösten Kernprotonen.

Von **H. Pose** in Halle.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1935.)

Es werden die bisherigen Messungen über Zahl und Reichweite der aus Al und N durch α-Strahlen ausgelösten Kernprotonen diskutiert und die Klärung der Widersprüche der Ergebnisse versucht.

Einleitung. Die an einer Reihe verschiedener Elemente angestellten Untersuchungen der Protonen, die durch α-Teilchenstoß aus dem Atomkern ausgelöst werden, führen in großen Zügen zu einheitlichen Ergebnissen: Die untersuchten H-Strahlgruppen werden bezüglich ihrer Reichweite und Ausbeute ziemlich übereinstimmend von verschiedenen Beobachtern angegeben. Andererseits konnten die vom Verfasser und seinen Mitarbeitern gemessenen scharf definierten Protonenreichweiten in dieser Deutlichkeit bisher anderweitig nicht reproduziert werden. Ebensowenig ließ sich die in Halle gefundene Resonanzeindringung der α-Teilchen mit einer derartigen Sicherheit nachweisen. Die Existenz von definierten Protonengruppen und Resonanzeindringungen ist durch die verschiedensten Messungen sichergestellt, doch zeigen die Einzelergebnisse noch erhebliche Abweichungen untereinander. Da eine möglichst sichere Reichweitenbestimmung für die Protonen von Wichtigkeit ist, weil sie zur Ermittlung der Energieniveaus des Kerns führt, seien die zahlreichen Messungen, die an den beiden oben genannten Elementen angestellt wurden, einer genaueren Durchsicht im Hinblick auf die Sicherheit ihrer Ergebnisse unterzogen.

Fehlerquellen der Versuchsanordnungen. Die Grundlage der Messungen bildet das Beobachtungsgerät für die einzelnen H-Strahlen. Hierbei kommen in Betracht das Zählrohr (seltener noch der Spitzenzähler), Elektronenröhrenverstärker und Duantenelektrometer. In allen Fällen ist es die ionisierende Wirkung der H-Teilchen, die den Meßvorgang bedingt. Beim Zählrohr wird dadurch eine Stoßentladung ausgelöst, bei den beiden anderen Anordnungen werden die in einer besonderen Ionisationskammer erzeugten Ionen dem Gitter einer Verstärkerröhre bzw. dem System des Duantenelektrometers zugeführt. Bei allen drei Meßanordnungen wird der Primäreffekt verstärkt. Bei den ersten beiden ist die Art der Verstärkung ohne weiteres ersichtlich, bei der dritten ist sie etwas verkappter: sie geschieht durch Reduktion der mechanischen Richtkräfte, die am Elektrometersystem angreifen, durch eine besondere Form des Systems, das über zwei spannung-

führenden „Duanten" hängt. Um eine Proportionalität zwischen Eingangs- und Ausgangseffekt zu erhalten, ist man beim Zählrohr an sehr kritische und enge Druck- und Spannungswerte gebunden, beim Röhrenverstärker auf eine größere Zahl von Verstärkerstufen, deren Konstanz schwer zu erreichen ist, angewiesen. Beim Duantenelektrometer hat man, wenn es einmal auf seine Empfindlichkeit gebracht ist, Gewähr für monatelange Konstanz innerhalb der Grenzen, die durch die Konstanz der Spannungsquellen (meist Normalelemente) gegeben sind.

Für alle drei Methoden liegt die Messung der Ionisationseffekte von Protonen hart an der Grenze des Erreichbaren. Wie weit bei den einzelnen Messungen ein wirklich vollständig einwandfreies Arbeiten der Meßapparatur vorhanden ist, und wie groß die durch diese Apparaturen selbst bedingten Fehler bei der H-Strahlmessung sind, das läßt sich leider aus den erreichbaren Arbeiten nicht entnehmen. Die Apparaturfehler sind daher an Hand des bisher publizierten Materials in den Einzelfällen nicht quantitativ erfaßbar. Man muß sich hier auf die qualitative Feststellung beschränken, daß Zählrohr und Röhrenverstärker, besonders wenn die Ausgangseffekte nicht quantitativ (z. B. durch Registrierung) gemessen, sondern lediglich durch Zählwerke summiert werden, eher unkontrollierbaren Schwankungen unterworfen sind als das Duantenelektrometer.

Die Anordnung der Bestrahlungsapparatur, also der Aufbau von Präparat, Substanz und Ionisationskammer, ist jedoch von erheblichem Einfluß auf die Ausbildung der Protonenabsorptionskurven, und die Größe dieses Einflusses läßt sich recht gut übersehen und erklärt zahlreiche Ungenauigkeiten bei den Einzelbeobachtungen.

Aus Energie- und Impulssatz folgt, daß sich die Geschwindigkeit der H-Strahlen mit dem Winkel zwischen α- und H-Strahl ändert. Unter der Annahme, daß das α-Teilchen in den Kern eingebaut wird, oder daß es seine gesamte Energie an den Kern abgibt, folgt:

$$v_{\mathrm{H}} = \frac{1}{M + m_{\mathrm{H}}}\left(m_\alpha v_\alpha \cos\Theta + \sqrt{m_\alpha^2 v_\alpha^2 \cos^2\Theta + \frac{m_\alpha v_\alpha^2}{m_{\mathrm{H}}}(M - m_\alpha)(M + m_{\mathrm{H}}) + 2PM\frac{M + m_{\mathrm{H}}}{m_{\mathrm{H}}}}\right). \quad (1)$$

Der experimentellen Erfassung scharf definierter Reichweiten sind durch die Änderung der Protonenenergie mit dem Winkel daher Grenzen gesetzt. Durch großen Eintrittswinkel α der α-Strahlen (Fig. 1) ergibt sich eine große Verwaschung der Reichweiten, die nach Gleichung (1) von der Masse des nach der Umwandlung entstehenden Kerns abhängt. Große

Eintrittswinkel β der H-Strahlen in die Meßapparatur haben mehr oder weniger schiefe Durchsetzung der Absorptionsfolien zur Folge und bedingen somit ebenfalls eine Verwaschung der Reichweiten. Beide Einflüsse sind quantitativ zu übersehen.

Da die Umwandlungsprozesse seltene Ereignisse sind. ist man, um einen gut meßbaren H-Strahleffekt zu erreichen, zu mehr oder weniger ungünstigen geometrischen Bedingungen gezwungen. Aus demselben Grunde wählt man vielfach auch die Dicke der Substanzschicht beträchtlich, so daß man für jede Meßreihe den H-Strahleffekt eines größeren α-Energieintervalls mißt. Die Dicke der Substanzschicht ist nun ebenfalls von Einfluß auf die Schärfe der Protronenreichweiten, da, außer bei den Resonanzeindringungen, die Protonenreichweite mit der α-Strahlreichweite abnimmt. Da diese Abnahme jedoch exponentiell erfolgt, überwiegen die von den schnellsten α-Teilchen ausgelösten Protonen meist so erheblich, daß das Reichweitenende im allgemeinen gut zu erfassen ist.

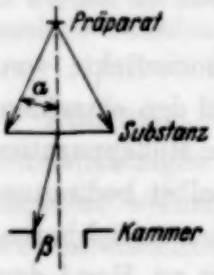


Fig. 1.

Aluminium. Beim Al fanden der Verfasser[1]), Chadwick und Constable[2]) und Steudel[3]) bei Verwendung von Po-α-Strahlen drei Protonengruppen mit Reichweiten von etwa 30, 50 und 60 cm. Während diese drei Gruppen beim Verfasser gut definiert erscheinen, finden Chadwick und Constable und Steudel ein verwaschenes Übergehen der Gruppen ineinander. Die Energietönungen dieser drei Gruppen stimmen bei den genannten Beobachtern ebenfalls innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Für die kürzeste Gruppe ergibt sich ein Energieüberschuß bei der Umwandlung von etwa 0 bis $0{,}1 \cdot 10^6$ e-Volt, bei den beiden weiteren Gruppen von etwa 2,3 bis $2{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt. Diese Messungen, bei denen mit dicker Substanzschicht das gesamte Spektrum der durch Po-α-Strahlen angeregten H-Strahlung beobachtet wurde, lieferten also bei allen drei Beobachtern ähnliche Ergebnisse.

Bei der Messung der Änderung der H-Strahlausbeute und Reichweite mit der α-Energie, also bei der Messung der Anregungsfunktion der H-Teilchen, treten größere Abweichungen zwischen den Einzelergebnissen auf. Verfasser fand, daß die beiden weiterreichenden Gruppen nur von α-Teilchen innerhalb eines bestimmten Energieintervalls erzeugt werden, also nach der quantenmechanischen Deutung durch Resonanzeindringung des

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930; **75**, 753, 1932. — [2]) J. Chadwick und J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 48, 1932. — [3]) E. Steudel, ZS. f. Phys. **77**, 139, 1932.

α-Teilchens in den Al-Kern entstehen, während die kürzeste Gruppe einen exponentiellen Anstieg der Ausbeute mit wachsender α-Energie zeigt. An Stelle dieser zwei Resonanzstellen finden Chadwick und Constable vier eng benachbarte Resonanzstellen. Wenn auch die Möglichkeit einer solchen Aufspaltung nach den Messungen des Verfassers durchaus denkbar ist, so erscheinen die Messungen von Chadwick und Constable keineswegs ausreichend, dies zu entscheiden, denn die Verwaschung der Reichweiten ist recht erheblich. Selbst bei dünnen Substanzschichten, bei denen Verfasser ganz scharfe Reichweiten erhielt, ergaben die Cambridger Messungen eine Verwaschung der weitesten Gruppe über etwa 8 cm. Steudels Messungen zeigten hingegen keinerlei Andeutung einer Resonanzeindringung. Soweit sich dies aus der skizzierten Versuchsanordnung ersehen läßt, war der Winkelbereich, unter dem die α-Teilchen auf die Al-Folie trafen, sehr ungünstig und betrug 0 bis etwa 74°. Hierdurch würde die weiteste Gruppe um 9 cm verwaschen werden, also bereits an die Grenze der zweiten Gruppe gelangen. Hierzu kommt noch die weitere Verwaschung durch schiefen Durchtritt der H-Teilchen durch die Absorptionsfolien. Es nimmt daher nicht wunder, wenn Steudels Messungen keinen Anhalt für das Auftreten der Resonanzgruppen zeigten.

Während der Verfasser für eine ganze Reihe verschiedener α-Energien und Intervalle der α-Energien jedesmal die gesamte Absorptionskurve der H-Teilchen durchmaß, wählte Steudel nur einen Absorptionspunkt, der bei etwa 39 cm lag, also die beiden Resonanzgruppen enthält. Variiert man nun die α-Strahlenergie und mißt die H-Strahlausbeute dieses Absorptionspunktes, so müßte jedesmal an den Resonanzstellen eine starke Änderung der H-Teilchenzahl auftreten. Steudels Kurve zeigte jedoch unter diesen Verhältnissen einen monotonen Abfall, gab also keinerlei Anhalt für eine Resonanzeindringung. Nun ist einmal die Verwaschung bei seinen Messungen, wie wir sahen, an und für sich schon hoch. Dies wird aber mit Verkürzung der α-Strahlenergie noch schlimmer, denn in den vorgeschalteten Absorptionsfolien wird die α-Strahlreichweite noch verwaschener, so daß nur α-Teilchen innerhalb eines größeren Reichweitenintervalls auf die Substanz treffen. Wenn sich auch die Größe dieses Intervalls einigermaßen abschätzen läßt, und wenn es auch so lag, daß immerhin ein gewisser Einfluß einer Resonanzeindringung sich hätte bemerkbar machen müssen, so ist doch damit die Zahl der Unsicherheiten wieder um eine gestiegen und noch schlechter abzuschätzen. Mißt man hingegen für jedes Intervall der α-Strahlreichweite eine ganze Absorptionskurve, so erkennt man an der Veränderung der Reichweiten leicht den Grund der Verwaschung und kann ihn in Rechnung

setzen, was bei Steudels Anordnung mit nur einem Absorptionspunkt nicht möglich ist. Die Folgerungen, die Steudel aus seinen Messungen auf die Nichtexistenz von Resonanzeindringungen zieht, erscheinen daher experimentell keineswegs sicher und widersprechen den durch ihre Versuchsanordnung von vornherein viel sicheren Ergebnissen der beiden anderen Autoren.

Schließlich sei noch eine Arbeit von L. R. Hafstad[1]) herangezogen, der die Posesche Ionisationskammer nachbaute, aber als Meßinstrument für die Ionenströme einen Elektronenröhrenverstärker verwandte. Die Absorptionskurve der Al H-Teilchen zeigt bezüglich der Ausbeuten und der Reichweiten eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Verfassers. Mit höheren α-Strahlenergien, ThC′ und RaC′, untersuchte Haxel[2]) die H-Strahlen aus Al. Als Meßanordnung diente ein Proportionalverstärker mit Edelgasfüllung. Die Anwesenheit der starken Sekundärionisation durch γ-Strahlen (den β-Strahlen wurden, da Haxel die unter 90° zur α-Strahlrichtung ausgesandten H-Teilchen untersuchte, der Eintritt in das Zählrohr durch Absorber im direkten Strahlengang versperrt) bedingt eine sehr empfindliche Einstellung des Zählers. Es muß ein Spannungsbereich gewählt werden, innerhalb dessen die einzelnen Sekundär-γ-Strahlen nicht mehr auflösbar sind, die H-Strahlen jedoch genügend große Effekte äußern. Der Winkelbereich zwischen α- und H-Strahlen beträgt bei Haxels letzten Messungen 90 bis 120°, ist also für Al recht gut. Innerhalb welcher Fehlergrenzen die Apparatur sicher arbeitet, das läßt sich aus den Arbeiten nicht recht ersehen, und das ist bedauerlich, denn die Messung der kleinen H-Strahleffekte neben der intensiven γ-Strahlung ist recht schwierig und stellt rein experimentell eine schöne Leistung dar, wenn sie mit größerer Sicherheit geschehen kann. Haxel mißt zum Nachweis, daß seine Apparatur richtig arbeitet, natürliche H-Teilchen aus Paraffin, deren Reichweite sich richtig ergibt. Dieser Nachweis erscheint jedoch nicht bindend für die Zählung der selteneren H-Teilchen, die bei Kernumwandlungen auftreten.

Haxel findet bei höheren α-Energien vier Protonengruppen, von denen zwei dieselben Energietönungen besitzen, wie sie Verfasser früher gemessen hat. Außerdem treten noch zwei negative Energietönungen von $P = -1{,}1 \cdot 10^6$ und $P = -2{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt auf. Die den beiden ersten Niveaus entsprechenden Gruppen lassen sich also mit Hilfe der Messungen des Verfassers und Chadwick und Constables, die ja im wesentlichen dieselben Ergebnisse lieferten, über das gesamte zur Verfügung stehende

[1]) L. R. Hafstad, Phys. Rev. **44**, 201, 1933. — [2]) O. Haxel, ZS. f. Phys. **83**, 323, 1933; **88**, 346, 1934; **90**, 373, 1934.

α-Reichweitenintervall bis zu 8,6 cm Luftäquivalent verfolgen. Die Messungen Haxels und Chadwicks und Constables führen dabei zu einer positiven Energietönung von etwa $2{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt. Der entsprechende Wert des Verfassers liegt etwas höher und beträgt etwa $2{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt, wenn man die Geschwindigkeits-Reichweitenbeziehung von Blackett und Lees[1]) heranzieht.

Betrachtet man die H-Teilchenzahlen in obengenannten beiden Gruppen, so kommt man, wenn man die Messungen Haxels mit denen des Verfassers kombiniert, zu einem charakteristischen Bild über den Verlauf der Anregungsfunktion, der hier über den gesamten Bereich der zur Verfügung stehenden α-Energie erstreckt ist. Unter Ausbeute wollen wir den Quotienten der Zahl der in den ganzen Raumwinkel ausgesandten H-Teilchen und der Zahl der α-Teilchen für ein bestimmtes α-Reichweitenintervall bezeichnen. Bezeichnet Q den Wirkungsquerschnitt des Einzelatoms, N die Anzahl der Atome in einem Volumen von 1 cm² Fläche und der Dicke von 1 cm Luftäquivalent des Al, so ist

$$\left(\frac{n_H}{n_\alpha}\right)_{R_\alpha} = A = Q \cdot N \quad \text{und} \quad Q = \frac{(A)_{R_\alpha}}{N}.$$

Man gelangt so zu der Darstellung der Wirkungsquerschnitte, wie sie Haxel wählte.

Die Bestimmung der Ausbeute ist nun immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, so daß es schwer ist, die Absolutwerte verschiedener Autoren gut zur Deckung zu bringen. Haxel betrachtete Wirkungsquerschnitte für ein ziemlich breites Intervall der α-Reichweite (etwa 1,2 cm) und das wirkt sich besonders bei starkem Anstieg der Anregungskurve in dem Sinne aus, daß sich nur verhältnismäßig rohe Mittelwerte ergeben. Um die Meßpunkte Haxels denen des Verfassers anzuschließen, wurden die Wirkungsquerschnitte in dem Intervall, das von beiden gemessen wurde, nämlich zwischen 3 und 4 cm α-Reichweite, gleichgesetzt. Das ergibt eine Vergrößerung der von Haxel gefundenen Wirkungsquerschnitte von etwa 20 bis 25%. Fig. 2 zeigt den Verlauf der Wirkungsquerschnitte, wobei die gestrichelte Kurve der Gruppe mit der Energietönung $+ 2{,}3$ bis $2{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt, die ausgezogene Kurve mit der Energietönung $\sim 0 \cdot$ e-Volt entspricht. Bei der ausgezogenen Kurve sieht man zunächst mit wachsender α-Reichweite einen exponentiellen Anstieg, der dann oberhalb von etwa 3,3 cm immer schwächer wird. Denselben Charakter hat die gestrichelte Kurve, nur durch-

[1]) P. M. S. Blackett u. D. S. Lees, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 132, 1932.

läuft sie hier im Anfangsgebiet der Wirkungsquerschnitte zwei Maxima an den beiden Resonanzstellen. Wären die Resonanzstellen nicht vorhanden, so würde im Gebiet der Po-α-Strahlen die energiereichere Gruppe praktisch überhaupt nicht auftreten. Nur hart an der oberen Grenze der Po-α-Energie beginnt diese Gruppe bei Nichtresonanz merkbar zu werden,

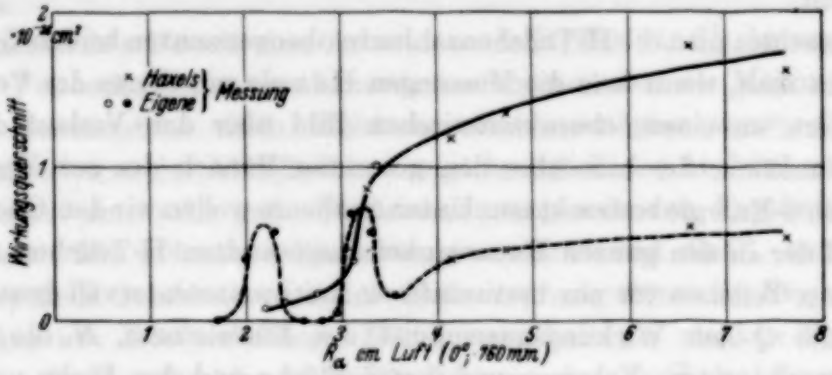


Fig. 2.

und das führt dann zu der vierten Gruppe mit etwa 67 cm Reichweite, die Pose und Diebner noch gerade angedeutet fanden.

Es wäre zu erwarten, daß bei α-Reichweiten über 4 cm noch weitere Resonanzniveaus auftreten, solange man mit der α-Energie unterhalb des Potentialberges bleibt. Die Ausbeute wird dort aber schon bei resonanzlosem Eindringen ganz beachtlich, so daß zum Nachweis von Resonanzstellen Haxels Apparatur wohl noch nicht ausreicht. Bezüglich der Reichweitengruppen, die aus Al bei Verwendung von α-Strahlen aus RaC′ auftreten, gelangen Duncanson und Miller[1]) zu ähnlichen Ergebnissen wie Haxel. Ihrer Methode gelang es jedoch, noch weitere Resonanzstellen am Al-Kern aufzufinden. Mehr orientierende Messungen, die Ortner und Stetter[2]) in derselben Richtung hin unternahmen, fügen sich dem Gesamtbild ebenfalls in großen Zügen gut ein.

Alle diese Ergebnisse lassen somit erkennen, daß die Widersprüche der einzelnen Messungen untereinander nicht so groß sind, daß sie das Gesamtbild dieser Vorgänge stören. Man erkennt vielmehr, daß bei geeigneter kritischer Betrachtung der Einzelergebnisse recht gute Übereinstimmungen zu erzielen sind.

Stickstoff. Die vorstehende Arbeit Stegmanns berichtet über Messungen von Kernprotonen aus Stickstoff, wobei als α-Strahler Po verwendet war. Bezüglich der Einzelergebnisse wolle man dort nachschlagen. Ent-

[1]) W. E. Duncanson u. H. Miller, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 396, 1934. — [2]) G. Ortner u. G. Stetter, Wien. Akad. Ber. **142** [2a], 493, 1933.

gegen den Beobachtungen von Blackett[1]), Pollard[2]) und Stegmann[3]) findet Haxel[4]) bei kürzlich veröffentlichten Messungen am Stickstoff mit α-Strahlen bis zu 8,6 cm Reichweite nur ein Energieniveau, auf das das α-Teilchen bei dem neuentstehenden O_{17}-Kern fällt, während die anderen Autoren zwei bis drei solcher Niveaus finden. Haxel greift insbesondere die unter Anleitung des Verfassers von Stegmann sehr sorgfältig ausgeführten Messungen an, ohne jedoch auf die Unstimmigkeiten seiner Ergebnisse gegenüber denen von Pollard und Blackett hinzuweisen. Haxels Messungen weisen so ungünstige geometrische Bedingungen auf, daß sich das Versagen der Anordnung leicht erklären läßt. Haxel mißt in einem ganz anderen Energieintervall, als das Stegmann tat. Daraus, daß er bei hohen Energien nur eine Gruppe findet, läßt sich keineswegs schließen, daß das bei niedrigen α-Energien ebenfalls der Fall ist. Weiterhin ist durchaus denkbar, und Haxels Messungen sprechen selbst dafür, daß bei höheren α-Energien die Ausbeuten von Protonen abnehmen, so daß die zwei weiteren Stegmannschen Gruppen relativ schwach werden. Man weiß vom Aluminium zwar, daß das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Gruppen über einen großen Bereich der α-Energie einigermaßen konstant bleibt, doch liegen beim Stickstoffkern die α-Energien zum Teil sehr hoch über der Spitze des Potentialberges und die Verhältnisse lassen sich dabei einstweilen nicht übersehen. Der Winkelbereich für die α-Strahlen beträgt bei Haxels Messungen 22 bis 70°, ist also sehr groß. Das ist beim Stickstoff bzw. O_{17}, das ja bei der Umwandlung entsteht, sehr ungünstig, weil die gegenüber dem eben diskutierten Al sehr viel leichtere Kernmasse mehr Energie aufnehmen kann. Füglich resultiert eine sehr breite Reichweitenverwaschung, die nach Gleichung (1) unter den genannten Winkelbedingungen etwa 12 cm betragen würde. Die Stegmannschen Gruppen liegen eng beieinander. Ihre Energietönungen sind $-1{,}6 \cdot 10^6$, $-0{,}95 \cdot 10^6$ und $-0{,}41 \cdot 10^6$ e-Volt. Bei einer α-Strahlreichweite von 7,8 cm (15° C) würden somit bei einem Winkel von 22° zwischen α- und H-Strahlen Protonenreichweiten von 45, 56 und 60 cm resultieren. Zwei dieser Gruppen liegen außerhalb der Haxelschen Gruppe von etwa 50 cm Reichweite. Die Geometrie seiner Anordnung ist nun jedoch so, daß der kleinste Winkel, 22°, bei nur sehr wenigen Stößen auftritt, so daß das so errechnete Reichweitenende mit schwacher Besetzung ausläuft. Haben nun die beiden weiterreichenden Gruppen, wie das nach Stegmanns Messungen wahrscheinlich ist, geringere

[1]) P. M. S. Blackett u. D. S. Lees, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 325, 1932. — [2]) E. C. Pollard, ebenda **141**, 375, 1933. — [3]) H. Stegmann, Phys. ZS. **35**, 636, 1934. — [4]) O. Haxel, ZS. f. Phys. **93**, 400, 1935.

Ausbeuten, so kann das Zusammentreffen all dieser ungünstigen Versuchsbedingungen leicht den Ausfall dieser Gruppen bei Haxels Messungen erklären. Auf keinen Fall kann demnach Haxel aus seinen Messungen schließen, daß die von Stegmann gefundenen beiden höheren Energieniveaus nicht auftreten.

Die vorstehenden Zeilen zeigen, daß bezüglich der Analyse des Protonenspektrums noch zahlreiche Probleme rein experimenteller Natur der Lösung harren. Es ist deshalb wohl schwierig, selbst wenn man nicht durch eigene Messungen voreingenommen ist, die Leistungsfähigkeit der einzelnen Anordnungen gegeneinander abzuwägen, was zur Bewertung der Ergebnisse notwendig ist. Es gibt freilich einen Weg, die Genauigkeit einer Anordnung klar zu zeigen. Bei dünnen Substanzschichten und guter geometrischer Anordnung sind unbedingt scharf definierte Reichweiten zu erwarten. Liefert das eine Anordnung nicht, so ist ihre Brauchbarkeit sehr in Frage gestellt. Die Halleschen Anordnungen zeigen ausnahmslos diese Erscheinung, nicht aber die Anordnungen der meisten anderen Autoren. Führt man dann doch mit einer derart mangelhaft arbeitenden Apparatur Messungen aus, wie das geschehen ist, so ist zu erwarten, daß ihre Ergebnisse ungenau oder gar falsch werden und zu unbegründeten Widersprüchen Anlaß geben.

Halle, Physikalisches Institut der Universität.

Über den Einfluß der chemischen Bindung auf das $K\alpha_{1,2}$-Dublett des Siliciums.

Von **Nils G. Johnson** in Lund.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1935.)

Es wird über einen experimentellen Vergleich zwischen dem $K\alpha_{1,2}$-Dublett des Siliciums an dem freien Element und an einigen Verbindungen berichtet. Die Lage der $K\alpha_{1,2}$-Linie ist bei sämtlichen Verbindungen nach kürzeren Wellen hin verschoben. Die Sauerstoffverbindungen zeigen untereinander ungefähr dieselbe Lagendifferenz, die im Durchschnitt 2,4 X-E. beträgt. Bei der Verbindung K_2SiF_6 erhält man eine noch größere Verschiebung von 3,8 X-E.

Unter den leichteren Elementen zeigt das K-Emissionsspektrum des Siliciums eine Abhängigkeit von der chemischen Bindung, die zuerst Bäcklin[1]) nach der Primärmethode (Kathodenstrahlenanregung) für die Verbindung SiO_2 untersucht hat. Bäcklin findet eine Verschiebung des $K\alpha_{1,2}$-Dubletts bei SiO_2 von 2,34 X-E. gegen kürzere Wellen im Verhältnis zum Dublett bei dem freien Element. Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war, die eventuell vorhandenen Verschiebungen für einige andere Siliciumverbindungen zu messen und zwar nach der Sekundärmethode (Fluoreszenzanregung), die von Faessler[2]) bei Schwefeluntersuchungen und von Lundquist[3]) bei Schwefel-, Chlor- und Phosphoruntersuchungen angewendet worden ist.

Versuchsanordnung. Da die Fluoreszenzausbeute bei dem leichten Element Silicium sehr gering ist, muß man mit einem lichtstarken Spektrographen arbeiten. Es wurde daher ein von Siegbahn[4]) konstruierter Spektrograph mit gebogenem Kristall nach Johann[5]) verwendet. Da dieser Spektrograph für Primäraufnahmen eingerichtet ist, wurde die Glühkathode in einer abgeänderten Ausführung mit einem Sekundärstrahler versehen. Die Anordnung (Fig. 1) zeigt sich als eine Modifikation des Sekundärrohres von Alexander und Faessler[6]). Am unteren Teil des Messingzylinders M und über der Antikathode A befinden sich der Sekundärstrahler S und der Glühdraht G mit dem Richtzylinder R. Der Messingzylinder M liegt den Wänden des Rohrkörpers K an, der mit fließendem Wasser kräftig gekühlt wird, damit eine wirksame Kühlung des Sekundärstrahlers stattfindet.

---

[1]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925; **38**, 215, 1926. — [2]) A. Faessler, Die Naturwissensch. **19**, 307, 1931; ZS. f. Phys. **72**, 734, 1931. — [3]) O. Lundquist, ebenda **77**, 778, 1932; **83**, 85, 1933; **89**, 273, 1934; Nature **132**, 518, 1933. — [4]) H. Karlsson u. M. Siegbahn, ZS. f. Phys. **88**, 76, 1934. — [5]) H. H. Johann, ebenda **69**, 185, 1931. — [6]) E. Alexander u. A. Faessler, ebenda **68**, 260, 1931.

Der Abstand zwischen Antikathode und Sekundärstrahler beträgt im Durchschnitt 14 mm.

Das $K\alpha_{1,2}$-Dublett des Siliciums wurde mit einem Gipskristall in der ersten Ordnung aufgenommen. Zufolge der vorhandenen kleinen Dispersion 26,4 (X-E/.mm) erhält man keine Trennung der α_1-Linie von der α_2-Linie.

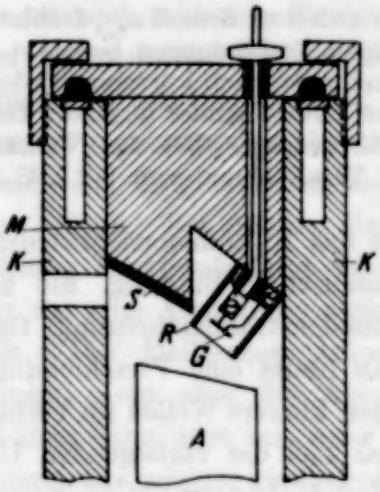


Fig. 1.

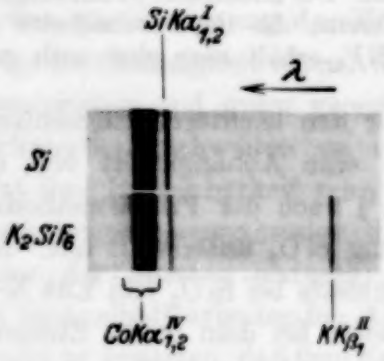


Fig. 2.

Die freie Öffnung des Gipskristalls wurde mittels der Schneide im Kristallhalter ein wenig (bis 8 bis 9 mm) verkleinert. Während sämtlicher Aufnahmen blieben die Kassettenlage und die Kristallage ungeändert. Als geeignetes photographisches Material erwiesen sich einseitig begossene Agfa-Laue-Filme.

Die Präparate (Kahlbaum) wurden auf aufgerauhte Kobaltplatten gepreßt, die dann in der Sekundärstrahlerfläche festgekeilt wurden. Bei den Betriebsbedingungen 30 kV Spannung, 25 mA Stromstärke und der Belichtungszeit 1,5 (bei Si) bis 5 Stunden (bei K_2SiO_3) war keine Veränderung der Substanzen zu beobachten. Als Bezugslinie dient die $K\alpha_1$-Linie des Kobalts ($\lambda = 1785{,}29$ X-E.) in der vierten Ordnung.

Ergebnisse. Fig. 2 zeigt in etwa zweifacher Vergrößerung die Aufnahmen von Si und von K_2SiF_6, woraus die Verschiebung der $K\alpha_{1,2}$-Linie bei K_2SiF_6 nach kürzeren Wellen hin deutlich zu sehen ist (die Kobaltlinien sind hier wegen Überexposition stark verbreitet).

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Der Abstand Bezugslinie—Siliciumlinie ist mit a bezeichnet. Die Dispersion beträgt, wie oben erwähnt ist, 26,4 X-E./mm. In der dritten Spalte ist die Verschiebung, δa, des Dubletts der Verbindungen im Verhältnis zum Dublett

des freien Elements angegeben. Die vierte und die fünfte Spalte enthalten die entsprechenden Wellenlängen- bzw. Voltdifferenzen.

Tabelle 1.

Stoff	a mm	δa mm	$\delta\lambda$ X-E.	δv Volt
Si	0,912	—	—	—
SiO_2	0,999	0,087	2,3	0,56
SiO_2, nH_2O . . .	1,003	0,091	2,4	0,59
K_2SiO_3	1,002	0,090	2,4	0,58
K_2SiF_6	1,055	0,143	3,8	0,92
SiC	0,948	0,036	1,0	0,23

Bei sämtlichen untersuchten Verbindungen ist die $K\alpha_{1,2}$-Linie gegenüber der $K\alpha_{1,2}$-Linie des freien Elements nach kürzeren Wellen hin verschoben. Auffallend ist, das die Verschiebung bei K_2SiF_6 die bei SiO_2 beträchtlich übersteigt. Bei den Sauerstoffverbindungen ergeben sich annähernd (innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler) gleich große Verschiebungen von durchschnittlich 2,4 X-E. — ein Wert, der mit dem von Bäcklin (l. c.) erhaltenen gut übereinstimmt. Es ist zu erwähnen, daß bei den K-Absorptionsgrenzen der Sauerstoffverbindungen des Siliciums, die von Lindh[1]) gemessen sind, ein analoges Verhalten vorliegt: Die von Lindh untersuchten Sauerstoffverbindungen des Siliciums zeigen annähernd übereinstimmende Lage der Absorptionsgrenzen.

Der Einfluß der chemischen Bindung auf die K-Reihe der leichteren Elemente verursacht eine Verschiebung des $K\alpha_{1,2}$-Dubletts der Verbindungen im Verhältnis zum Dublett des freien Elements. Die Verschiebung wird durch energetische Veränderungen im Atom hervorgerufen, die durch die Bindungskräfte bewirkt werden. Bei dem Si-Atom fällt die Energieänderung vorzüglich auf die $L_{II,III}$-Niveaus.[2]) Da im Kristall die Orientierung der Nachbaratome für ihren Einfluß auf das emittierende Atom maßgebend ist, muß die Verschiebung gewissermaßen vom Ionenabstand und vom Gittertypus abhängig sein. Mit Rücksicht auf die K-Absorption ist diese Auffassung in erster Linie von Stelling[3]) ausgesprochen worden.

In Verbindungen zwischen Silicium und Sauerstoff liegt das Si-Atom in einem von vier Sauerstoffatomen gebildeten Tetraeder, dessen Form in den verschiedenen Kristallen fast konstant ist[4]). In allen Silikatstrukturen

---

[1]) A. E. Lindh, ZS. f. Phys. **31**, 210, 1924. — [2]) E. Bäcklin, l. c. — [3]) O. Stelling, Diss. Lund, April 1927. — [4]) Vgl. z. B. E. Schiebold, Kristallstruktur der Silikate (Ergebn. d. exakten Naturwissensch. **11**).

ist die SiO_4-Gruppe als eine Einheit zu betrachten. Der Abstand Si—O ist verhältnismäßig klein und überall ungefähr von derselben Größe (ungefähr 1,6 Å). Es ist anzunehmen, daß die Sauerstoffatome in den Tetraederecken die weitaus größte energetische Veränderung in dem Si-Atom bewirken. Jedenfalls gilt dies für die untersuchten Verbindungen, wo die Energieänderung oder die entsprechende Verschiebung konstant ist. Der beträchtliche Effekt bei K_2SiF_6 wird größtenteils durch den Einfluß der sechs F-Atome verursacht, die das Si-Atom in einem Oktaeder umgeben.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. John Koch, der mich zu dieser Untersuchung angeregt hat, sage ich meinen besten Dank für die experimentellen Hilfsmittel, die er mir zur Verfügung gestellt hat, und für sein lebhaftes Interesse an der Arbeit.

Lund, Fysiska institutionen, März 1935.

(Mitteilung aus dem Institut für angewandte Metallkunde der Technischen Hochschule Berlin. Nr. 154.)

Weitere Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit metallischer Mischphasen in tiefer Temperatur (Cu Pt-Legierungen).

Von **H. J. Seemann** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. April 1935.)

An zwei Cu—Pt-Legierungen mit 70 und 75 Atom-% Pt wurde der elektrische Widerstand in tiefer Temperatur nach mannigfachen Wärmebehandlungen gemessen. Durch Tempern zwischen 400 und 550° C ergab sich eine beträchtliche Verringerung des bei Zimmertemperatur gemessenen spezifischen Widerstandes, die nach Johansson und Linde auf der Bildung einer geordneten Mischphase kubischer Struktur entsprechend Tammanns „bester Durchmischung der Atome", bezogen auf das Atomverhältnis 1 : 1, beruht. Die r-Kurven der Legierung mit 75 Atom-% Pt besitzen den gleichen Charakter wie die der früher untersuchten Cu_3Pt-Legierungen, mit einer sehr geringen Abnahme der r-Werte nach dem Tempern. Dagegen zeigen die r-Kurven der Legierung mit 70 Atom-% Pt eine von der Atomordnung offenbar weitgehend unabhängige Anomalie, die wahrscheinlich *ferromagnetischen* Ursprungs ist.

Einleitung.

Im Rahmen der Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit metallischer Mischphasen mit geordneter und ungeordneter Atomverteilung in tiefer Temperatur[1]) sind die im System Cu—Pt in der Umgebung von 50 Atom-% Pt auftretenden Mischphasen in struktureller Hinsicht von besonderem Interesse. Leider erwies sich die Untersuchung dieses Gebietes wegen der außerordentlich schwierigen Verformbarkeit der Legierungen in dem ursprünglich beabsichtigten Umfang nicht durchführbar. Trotz mannigfacher Bemühungen ließen sich nur die Legierungen mit rund 70 und 75 Atom-% Pt in der für die Widerstandsmessung geeigneten Form herstellen. Die Ergebnisse der an diesen beiden Proben bisher vorgenommenen Messungen sind jedoch bemerkenswert genug, daß eine Mitteilung derselben gerechtfertigt ist.

Die beiden Legierungen gehören zu dem Konzentrationsbereich, in dem nach Johansson und Linde[2]) durch Tempern aus der kubischen Mischphase mit ungeordneter Atomverteilung geordnete Mischphasen

[1]) H. J. Seemann, ZS. f. Phys. **62**, 824, 1930; W. Meissner, ebenda **64**, 581, 1930; V. Pospíšil, Ann. d. Phys. **18**, 497, 1933 (Cu_3Au, CuAu); H. J. Seemann, ZS. f. Phys. **84**, 557, 1933 (Cu_3Pd, Cu_3Pt); **88**, 14, 1934 (CuPd). — [2]) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. **82**, 449, 1927; vgl. auch N. S. Kurnakow u. W. A. Nemilow, ZS. f. anorg. Chem. **210**, 1, 1933.

von ebenfalls kubischer Struktur, entsprechend Tammanns „bester Durchmischung der Atome“[1]), und erniedrigtem, elektrischem Widerstand entstehen sollen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die der geordneten Atomverteilung entsprechenden Überstrukturlinien der Legierungen mit 70 und 75 Atom % Pt in den Röntgenaufnahmen von Johansson und Linde sehr schwach waren. Im übrigen ist der Umwandlungsverlauf im Cu Pt-Gebiet im Gegensatz zu den in den Systemen Cu—Au und Cu—Pd auftretenden Umwandlungen überhaupt noch nicht näher untersucht. Diese Sachlage ist bei den im folgenden mitgeteilten Ergebnissen zu berücksichtigen.

Die Legierungen lagen in der Form kreiszylindrischer Stäbchen von etwa 60 mm Länge und rund 3 mm Durchmesser vor[2]). Die Widerstandsmessungen wurden am Eispunkt sowie bei den Temperaturen des unter Atmosphärendruck siedenden flüssigen Sauerstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs ausgeführt; ferner wurde in zwei Versuchsreihen, um zu noch tieferen Temperaturen zu gelangen, in unter vermindertem Druck siedendem flüssigem Wasserstoff gemessen[3]). Aus diesen Messungen wurden die Widerstandsverhältnisse $r_t = w_t/w_0$ ermittelt, wobei w_t den Widerstand bei der unter 0^0 C liegenden Meßtemperatur, w_0 den Widerstand bei 0^0 C bedeutet. Ferner wurde in jeder Versuchsreihe der spezifische elektrische Widerstand bei Zimmertemperatur[4]) gemessen.

Ergebnisse und Diskussion.

I. Legierung mit 75 Atom-% Pt. Es wurden nacheinander folgende Wärmebehandlungen (im Vakuum) vorgenommen:

a) 2stündige Glühung bei 950 bis 1000^0 C und Abschrecken.
b) 70stündige Temperung bei etwa 400^0 C (1. Temperung).
c) 50stündige Temperung zwischen 400 und 550^0 C (2. Temperung).
d) 44stündige Temperung zwischen 450 und 550^0 C (3. Temperung).
e) Nochmalige 2stündige Glühung bei etwa 1200^0 C und Abschrecken.

Die jeweils nach diesen Vorbehandlungen erhaltenen r- und ϱ-Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt; die zu den einzelnen r-Werten gehörenden genauen Meßtemperaturen (in ^{0} abs.) sind in eckigen Klammern beigefügt

[1]) Bezogen auf das Atomverhältnis 1 : 1. — [2]) Die genaue Analyse der Proben lag bei der Niederschrift dieser Mitteilung noch nicht vor. — [3]) Für die freundliche Hilfe bei diesen Messungen spreche ich Herrn Ingenieur Giloi auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus. — [4]) In den Tabellen 1 und 2 ist hierfür 20^0 C angegeben. Die einzelnen Meßtemperaturen weichen hiervon bis zu einigen Graden ab. Auf eine Umrechnung der zugehörigen spezifischen Widerstände auf genau 20^0 wurde verzichtet; hierdurch würde bei den in den Tabellen angegebenen ϱ-Werten die an sich schon nicht mehr sichere erste Stelle hinter dem Komma im allgemeinen um höchstens 1 bis 2 Einheiten geändert.

Tabelle 1. CuPt mit 75 Atom-% Pt.

Zustand	r_{O_2}	r_{N_2}	r_{H_2}	$\varrho \cdot 10^6$ (Ω cm) 20° C
a	—	0,960 [77,82°]	0,950 [20,42°] —	63,1
b	0,922 [87,49°]	0,920 [78,35°]	0,901 [20,28°] —	44,8
c	0,900 [85,23°]	0,896 [77,60°]	0,871 [20,38°] —	38,3
d	0,902 [86,30°]	0,897 [77,90°]	0,874 [20,33°]; 0,873 [14,32°]	39,4
e	—	0,957 [77,85°]	0,948 [20,40°]; 0,948 [13,88°]	60,3

(desgleichen in Tabelle 2). Die r-Werte sind außerdem in Fig. 1 als Funktion der absoluten Temperatur dargestellt (r-Kurven), wobei die Kurven für die Zustände a) und e) bzw. c) und d) praktisch zusammenfallen.

Vom abgeschreckten Zustand ausgehend, ergibt sich parallel mit der durch das Tempern hervorgerufenen beträchtlichen Verringerung des bei Zimmertemperatur gemessenen spezifischen Widerstandes — auf rund drei Fünftel des Ausgangswertes nach der 2. bzw. 3. Temperung — eine im Vergleich dazu sehr geringe Abnahme der r-Werte. Der Charakter der r-Kurven ist dabei der gleiche wie bei den früher untersuchten Mischphasen,

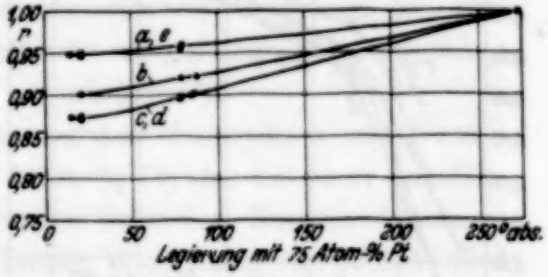


Fig. 1.

insbesondere wie bei den Cu_3Pt-Legierungen. Der Widerstand fällt unterhalb etwa 80° abs. merklich weniger ab als oberhalb und zwischen 14 und 20° abs. ändert er sich praktisch überhaupt nicht mehr [Kurven d) und e)].

II. Legierung mit 70 Atom-% Pt. Diese Legierung wurde zunächst gemeinsam mit der 75%igen den Vorbehandlungen a) bis e) unterworfen, und im Anschluß daran außerdem einer nochmaligen 52stündigen Temperung zwischen 430 und 550° C [Zustand f)] und daran anschließend einer nochmaligen Glühung[1]) und Abschreckung [Zustand g)]. Die Ergebnisse enthält Tabelle 2.

Tabelle 2.

Zustand	r_{O_2}	r_{N_2}	r_{H_2}	$\varrho \cdot 10^6$ (Ω cm) 20° C
a	—	0,831 [77,82°]	0,497 [20,42°]; —	68,1
b	0,843 [87,49°]	0,827 [78,35°]	0,509 [20,28°]; —	63,5
c	0,840 [85,23°]	0,824 [77,60°]	0,536 [20,38°]; —	45,1
d	0,828 [86,30°]	0,812 [77,90°]	0,543 [20,33°]; 0,520 [14,32°]	44,4
e	—	0,873 [77,85°]	0,631 [20,40°]; 0,613 [13,88°]	69,3
f	—	0,844 [77,61°]	0,642 [20,36°]; —	38,8
g	—	0,882 [77,63°]	0,632 [20,35°]; —	69,3

[1]) Die Probe wurde hierzu etwa 1 Minute in der Gebläseflamme zur Weißglut erhitzt.

Die in Fig. 2 dargestellten r-Kurven der Legierung mit 70 Atom-% Pt[1]) haben nun ein ganz anderes Aussehen als die der Legierung mit 75 Atom-% Pt. Sie zeigen im Gegensatz zu letzteren unterhalb etwa 80° abs. einen sehr viel stärkeren Widerstandsabfall als oberhalb, der aber nicht bis zu den tiefsten Temperaturen anhält, denn an den bis etwa 14° abs. herunter aufgenommenen Kurven d) und e), insbesondere an letzterer, ist ein deutliches Umbiegen zwischen 14 und 20° abs. zu erkennen in Richtung auf einen noch sehr beträchtlichen Restwiderstand bei $T = 0°$ abs. Danach hat der anomale Widerstandsabfall zwischen 20 und 80° abs. mit Supraleitung, wie anfänglich vermutet, anscheinend nichts zu tun. Naheliegender ist die Vermutung, daß es sich hier um eine *ferromagnetische Umwandlung* handelt; die Temperatur in der Umgebung von etwa 80° abs., bei welcher der anomale — für Ferromagnetika charakteristische — Widerstandsabfall einsetzt, wäre dann als magnetische Umwandlungstemperatur (Curie-Punkt) anzusprechen. Die Tatsache, daß die r-Kurven der Legierung mit 75 Atom-% Pt die Anomalie nicht zeigen, würde an sich nur besagen, daß ihr Curie-Punkt außerhalb des untersuchten Temperaturbereichs, wahrscheinlich unter $T = 0°$ abs., liegt. Wir hätten damit ähnliche Verhältnisse wie im System Cr—Pt, das nach Untersuchungen von Friederich und Kussmann[2]) zwischen 50 und 80 Atom-% Pt Ferromagnetismus zeigt; die Curie-Punkte steigen in diesem Konzentrationsbereich mit dem Cr-Gehalt ziemlich steil an; eine Legierung mit 78 Atom-% Pt war noch ferromagnetisch mit Curie-Punkt bei + 50° C, während eine Legierung mit 84 Atom-% Pt sich noch bei — 180° C paramagnetisch erwies.

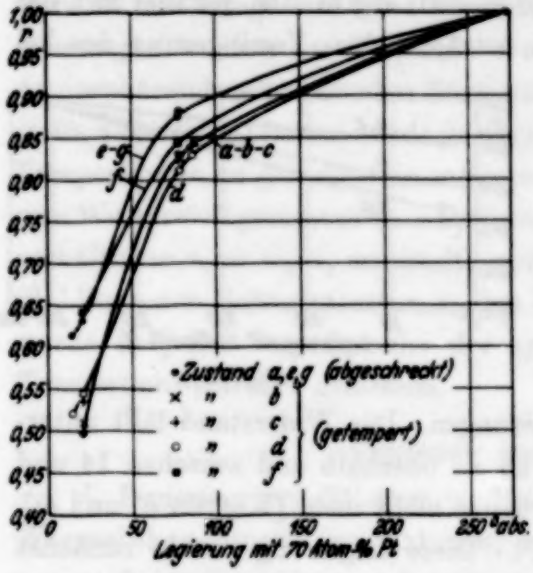


Fig. 2.

Die nach den aufeinanderfolgenden Vorbehandlungen *a*—*b*—*c*—*d* aufgenommenen r-Kurven (*a*—*b*—*c* bzw. *d* in Fig. 2) liegen nahe beieinander, ebenso auch die Temperaturen, bei denen der anomale Widerstandsabfall einsetzt. Auf den geringen, entgegengesetzten Gang der r_{N_2}- und r_{H_2}-Werte in der Reihe *a*—*b*—*c*—*d* muß jedoch hingewiesen werden (vgl. auch Tabelle 2).

[1]) Diese konnten für alle sieben Zustände (vgl. Tabelle 2) nicht getrennt gezeichnet werden. — [2]) E. Friederich, ZS. f. techn. Phys. **13**, 59, 1932; E. Friederich u. A. Kussmann, Phys. ZS. **36**, 185, 1935.

Die Beurteilung dieses Befundes wird erschwert durch die im Gegensatz zu den ϱ-Werten auffallend starken Unterschiede der r-Werte nach dem ersten und zweiten Abschrecken [Zustand a) und e)], die zwischen den entsprechenden Werten nach dem zweiten und dritten Abschrecken [Zustand e) und g)] nicht vorhanden sind. Ob diese Abweichungen auf die unterschiedlichen Abschrecktemperaturen oder auf unkontrollierbare sekundäre Einflüsse[1]) zurückzuführen sind, sei vorerst dahingestellt.

Davon abgesehen, sprechen die Beobachtungen an den Zuständen *a—b—c—d* dafür, daß der dem anomalen Widerstandsabfall zugrunde liegende Vorgang von der Atomordnung im Gitter (getemperte bzw. abgeschreckte Legierung) weitgehend unabhängig ist. Dieser Befund wäre von Bedeutung für die Theorie des Ferromagnetismus der Legierungen, falls die oben ausgesprochene Vermutung, daß die in den r-Kurven der Legierung mit 70 Atom-% auftretende Anomalie ferromagnetischen Ursprungs ist, sich bestätigt. Die Entscheidung ist durch eine magnetische Untersuchung des Systems Cu—Pt auf der Pt-Seite zu erbringen[2]).

Ergänzend sei noch darauf hingewiesen, daß Kurnakow und Nemilow (l. c.) für eine Legierung mit 73,10 Atom-% Pt, also mit einer ungefähr in der Mitte zwischen unseren Legierungen liegenden Zusammensetzung, im abgeschreckten Zustand einen spezifischen Widerstand von $65{,}634 \cdot 10^{-6}$ (25° C)[3]) und im getemperten Zustand einen solchen von $56{,}396 \cdot 10^{-6}$ (25° C) fanden; danach ist also im vorliegenden Fall die Widerstandsverringerung durch das Tempern (vgl. Tabelle 1 und 2) und damit die Herstellung der geordneten Atomverteilung weit besser gelungen als bei den russischen Autoren. Von einem Vergleich mit den Messungen von Johansson und Linde sei abgesehen, weil die von diesen Autoren für die abgeschreckten (bzw. nicht getemperten) Legierungen angegebenen Werte außerordentlich stark schwanken und offenbar nicht zuverlässig sind.

Herrn Präsidenten Prof. Dr. J. Stark bin ich für die Genehmigung zur Durchführung der Messungen im Kältelaboratorium der Physik.-Techn. Reichsanstalt zu großem Dank verpflichtet. Ferner danke ich vielmals der Firma G. Siebert, Hanau, insbesondere deren Direktor Herrn Dr. H. Houben, für die bereitwillige Herstellung und kostenlose Überlassung des Versuchsmaterials.

---

[1]) Die Proben waren sehr rissig. — [2]) Bisher ist nur das magnetische Verhalten auf der Cu-Seite (bis 25 Atom-% Pt) bekannt, wo die Legierungen, ebenso wie Cu, noch diamagnetisch sind. Vgl. H. J. Seemann, ZS. f. Metallkde. **24**, 299, 1932; E. Vogt u. H. Krueger, Ann. d. Phys. (5) **18**, 755, 1933. — [3]) Dieser Wert fügt sich befriedigend den von mir gemessenen Werten für die abgeschreckten Proben an.

Versuche über die Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung auf dem Hafelekar (2300 m ü. d. M.).

Von **Josef A. Priesch** in Innsbruck.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1935.)

Mit Zählrohren in Dreiecksanordnung wurde in zwei verschiedenen Höhen (580 und 2300 m ü. d. M.) die Anzahl der Dreifachkoinzidenzen in Abhängigkeit von der Dicke der Streuschicht (Pb sowie Fe) ermittelt (Rossische Sekundärstrahlkurve). Die gleichem Material entsprechenden Kurven weisen in beiden Meereshöhen denselben Abfall jenseits des Maximums auf und ergeben durch Vergleich den Absorptionskoeffizienten der Primärstrahlung ($0{,}5 \cdot 10^{-2}$). Die Absorption der weichen Sekundärstrahlung, gemessen durch Einbringen von Pb- und Fe-Schichten zwischen die Rohre erfolgt abweichend von der Massenäquivalenz im Sinne größerer Durchlässigkeit des leichteren Stoffes (Fe). Es wird versucht, die Verschiedenheiten, die sich dabei in den Versuchen mit zwei verschiedenen Anordnungen (Zählrohrdreieck auf Basis und Spitze) durch Überlegungen über die Absorption von Teilchengruppen, die von der der Einzelteilchen verschieden ist, zu erklären. Versuche über Rückstreuung lassen sich durch das Geiger-Fünfersche Schema der Sekundärstrahlungen deuten.

1. Einleitung. Vor kurzem legten Geiger und Fünfer[1]) eine neuartige Deutung der Rossischen Sekundärstrahlkurve dar, wobei sie das Zustandekommen jener, von verschiedenen Forschern im wesentlichen übereinstimmend ermittelten Kurve im besonderen und der Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung (Übergangseffekte) im allgemeinen durch das Zusammenwirken von fünf Strahlenarten erklären: Die korpuskulare Primärstrahlung A löst in der Luft die Wellenstrahlung B ($\mu_B \cong 1{,}2\ \mathrm{cm^{-1}\,Pb}$) aus, diese gibt in der über den Zählrohren befindlichen Materie (Blei) Anlaß zur Entstehung von Elektronenzwillingen C ($r_C \cong 2\ \mathrm{cm\ Pb}$), welche durch Bremsung unter Entstehung der weichen Wellenstrahlung D absorbiert werden; von dieser ausgelöste Photoelektronen, welche geringere Energie besitzen und daher in weitem Winkelbereich um die Richtung der Primärstrahlung gestreut werden können, verursachen zusammen mit den C-Elektronen die Koinzidenzen der im Dreieck aufgestellten Zählrohre.

Kossi selbst zog in seiner ursprünglichen Mitteilung[2]) nur *zwei* Strahlengattungen zur Erklärung der Koinzidenzen von Zählrohren in Dreiecksanordnung heran: der — zufolge eines eigens dazu angestellten Versuchs als ionisierend erkannte — Primärstrahl durchsetzt zwei Rohre, der im Streumaterial S entstehende Sekundärstrahl das dritte (Fig. 1, I). Der

[1]) H. Geiger u. Erwin Fünfer, ZS. f. Phys. **93**, 543, 1935. — [2]) B. Rossi, ebenda **82**, 151, 1933.

rasche Anstieg der Zahl der Koinzidenzen mit zunehmender Dicke von S gibt das Entstehen der Sekundärstrahlung, der langsamere Abfall die Absorption der Primärstrahlung (weiche Komponente der Ultrastrahlung) wieder. Die Auffassung, daß zwei verschiedene Strahlenarten mitspielen, wird bestärkt durch zwei Absorptionsversuche: Variation der Dicke des Absorbers T in Anordnung II und III (Fig. 1). Bei II nimmt mit wachsender Dicke von T die Zahl der Koinzidenzen bedeutend rascher ab (Absorption der Sekundärstrahlung) als bei III (Primärstrahlung). In einer späteren Mitteilung — inzwischen war die Entdeckung der Garben (Schauer) durch Blackett und Occhialini erfolgt — kam Rossi auf diese Experimente zurück[1]) und diskutierte deren Ergebnisse von diesem neuen Standpunkte aus. Die oben erwähnten Versuche II und III ließ er jedoch unerwähnt, auch keiner der Forscher, die sich in der Folge mit diesem Gebiet beschäftigten, nahm jemals Bezug darauf. Erst kürzlich kündigten Geiger und Fünfer kurz (a. a. O.) die bevorstehende Veröffentlichung derartiger Versuche von Zeiller an, die zu dem Zwecke angestellt worden waren, um einen wesentlichen Zug der Geigerschen Deutung der Sekundäreffekte zu bekräftigen, aber nicht zum erwarteten Ergebnis geführt hatten. Bei der Absorption der Strahlung C, die sich durch solche Versuche ermitteln läßt, hätte sich nämlich eine größere Durchlässigkeit von Schichten leichterer Elemente als von massengleichen schwererer Elemente zeigen sollen, eine Eigenschaft, die nach Bethe und Heitler[2]) der Materie solchen Elektronen gegenüber zukommt, die ihre Energie im wesentlichen durch Ausstrahlung verlieren.

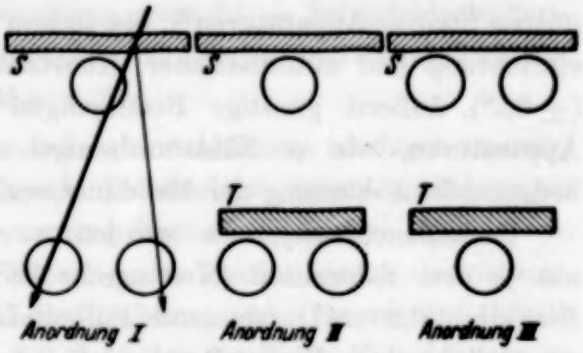


Fig. 1. Zählrohre in Dreiecksanordnung.

Im folgenden soll nun über die ersten Ergebnisse einer längeren Beobachtungsreihe mit Koinzidenzapparaturen auf dem Hafelekar bei Innsbruck berichtet werden, welche sich mit dem oben umrissenen Problemgebiet befassen. Versuche, die im Sommer des vergangenen Jahres ausgeführt wurden, haben unter anderem die von Zeiller gesuchte Abweichung von der Massenproportionalität festgestellt. Da die Zahl der Schauer mit der Höhe über dem Meeresspiegel stark zunimmt, stärker als die Intensität der

[1]) B. Rossi, Nature **132**, 173, 1933. — [2]) H. Bethe u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 83, 1934.

gesamten Ultrastrahlung[1]), ist ein hochgelegener Beobachtungsort für derartige Versuche besonders geeignet. Die unter der Leitung von Prof. V. F. Hess stehende Station für Ultrastrahlenforschung auf dem Hafelekar (2300 m ü. d. M.), bekannt durch die Dauerregistrierungen der Intensität mittels Steinke-Apparaturen[2]), bot zudem mit vollständiger Laboratoriumseinrichtung und automatischer Konstanthaltung der Zimmertemperatur ($\pm 0{,}2^0$), äußerst günstige Bedingungen für den Betrieb empfindlicher Apparaturen, wie es Zählanordnungen sind, so daß tatsächlich eine bedeutende Abkürzung der Meßdauer erzielt werden konnte.

2. Meßanordnung. Es wurden zwei Meßeinrichtungen, bestehend aus je drei Zählrohren (Messingrohr 38×40 mm², 20 cm lang, blanker Stahldraht 0,2 mm Durchmesser, Füllung Luft von 3 cm Hg) und Koinzidenzverstärker mit im Wesen Rossischer Schaltung (Kopplung der drei ersten Stufen mit der zweiten galvanisch, die übrigen Stufen kapazitiv) verwendet. Die Zählrohrachsen waren in einem Dreieck von 6,5 cm Basislänge und 13 cm Höhe angeordnet und in einem 7 cm dicken Eisenpanzer vor seitlicher Einstrahlung (Vermeidung allzuhoher Stoßzahl zur Herabdrückung der Zahl der zufälligen Koinzidenzen) geschützt. Auf dem Panzer konnten als veränderliche „Streuschicht" S Platten des Ausmaßes 35×40 cm² aus Pb oder Fe aufgelegt werden. Zwischen den Rohren konnten für die in Ziffer 4 mitgeteilten Versuche (Anordnung II und III der Fig. 1) Platten von 10×20 cm² als „Absorberschicht" T eingebracht werden.

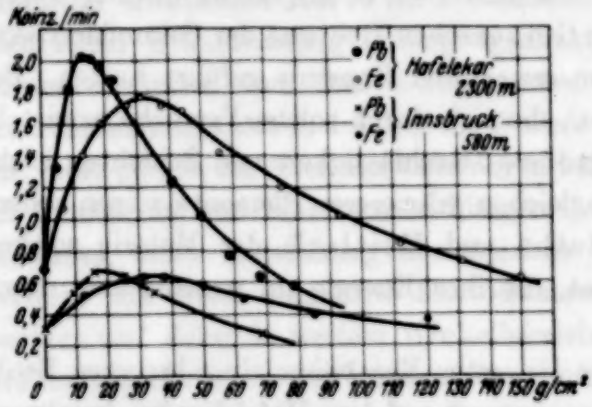


Fig. 2. Sekundärstrahlkurven. Abszisse = Masse der Streuschicht.

3. Rossische Sekundärstrahlkurve. Zunächst wurde sowohl auf dem Hafelekar als auch in Innsbruck (580 m ü. d. M.) die Abhängigkeit der Koinzidenzzahl von der Dicke des Streuers S (Anordnung I) mit Pb sowie Fe als Streumaterial untersucht. Die Ergebnisse stellen die in Fig. 2 wiedergegebenen, das schon von den Rossischen Messungen her bekannte Aussehen zeigenden Kurven dar.

[1]) Th. H. Johnson, Phys. Rev. **45**, 569, 1934. — [2]) V. F. Hess u. R. Steinmaurer, Berl. Ber. 1933, Nr. 15, S. 521; R. Steinmaurer u. H. Graziadei, ebenda 1933, Nr. 22, S. 672; V. F. Hess, H. Th. Graziadei u. R. Steinmaurer, Wien. Ber. **143** [2a], 313, 1934.

Jeder Meßpunkt ist durch Zählung von durchschnittlich 500 Koinzidenzen ermittelt. In Innsbruck wurden die Messungen im Erdgeschoß des Institutsgebäudes (darüber zwei einfache Decken + Schieferdach), am Hafelekar im ebenerdigen Holzbau der Station für Ultrastrahlenforschung (darüber Holzdecke mit Wärmeisolierungsschicht + Schindeldach) ausgeführt. Die in Ziffer 4 und 5 mitgeteilten Ergebnisse betreffen jedoch *nur* auf dem Hafelekar ausgeführte Messungen.

Die quantitative Deutung der Sekundärstrahlkurve ist durch mannigfache Nebenumstände erschwert (vgl. die diesbezüglichen Ausführungen von Geiger und Fünfer, eine weitere Bemerkung hierzu folgt unten, Ziffer 4, am Schluß): zufällige Koinzidenzen, Einfluß des Seitenpanzers, im Streumaterial entstehende Wellenstrahlung usf. Es wurde deshalb auch davon Abstand genommen, die Zahl der zufälligen Koinzidenzen zu ermitteln, zumal diese auch bei weiterem Auseinanderlegen der Zählrohre durch Schauer gefälscht werden kann und außerdem für jede Streuerdicke verschieden ist. Die Koinzidenzen bei der Streuerdicke Null sind jedenfalls Sekundärprozessen zuzuschreiben, die sich in der Materie oberhalb der Meßanordnung abspielen. (Relativ sind es daher auch im Innsbrucker Institutsgebäude mehr an der Zahl als im Holzbau auf dem Hafelekar.) Die Absorption dieser (*C*-, *D*- und *E*-) Teilchen wird sich nun der gesuchten Kurve der aus dem Streumaterial herrührenden Koinzidenzen überlagern und insbesondere deren Anstieg verändern. Die Zahl der Koinzidenzen aus der Materie oberhalb als für alle Streuerdicken unverändert anzunehmen, wie es Gilbert[1]) tut, geht wohl wegen der größeren seitlichen Ausdehnung des Streuers nicht an.

Sehen wir also zunächst von diesen Umständen ab, so ergibt sich *übereinstimmend* für Innsbruck sowie Hafelekar der Abfall der Kurven entsprechend einem Absorptionskoeffizienten:

$$\text{für Pb } \mu = 0{,}235\ \text{cm}^{-1}\ \text{Pb, für Fe } \mu = 0{,}070\ \text{cm}^{-1}\ \text{Fe.}$$

Diese Werte fügen sich denen anderer Autoren gut an (0,235 für Pb erscheint etwas niedrig). Gilbert[1]) gibt z. B. eine Zusammenstellung von Resultaten verschiedener Forscher (für Pb: 0,30, 0,29, 0,38, 0,34 cm^{-1} Pb, für Fe: 0,064, 0,11 cm^{-1} Fe) und berechnet aus den Mittelwerten die Wirkungsquerschnitte $\sigma = \mu/N$ des Pb- bzw. Fe-Atoms für die Entstehung eines derartigen Sekundärprozesses und findet, wozu er auch noch auf Al bezügliche Beobachtungsergebnisse heranzieht, das theoretisch begründete

[1]) C. W. Gilbert, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 559, 1934.

Gesetz $\sigma \sim Z^2$ näherungsweise erfüllt. Aus den vorliegenden Messungen ergibt sich für Pb und Fe bzw. $\sigma = 7{,}1 \cdot 10^{-24}$ und $0{,}83 \cdot 10^{-24}$, $\sigma/Z^2 = 1{,}04$ und $1{,}22 \cdot 10^{-27}$. Damit ist eine annähernde Bestätigung des Z^2-Gesetzes durch Vergleich von unter *denselben* Verhältnissen ausgeführten Pb- und Fe-Messungen gegeben.

Da sich nun nach der Geiger-Fünferschen Auffassung im abfallenden Teil der Koinzidenzkurve die Absorption der C-Strahlung ausdrückt, bilden sämtliche oben angeführten Meßergebnisse eine Bestätigung jener schon in Ziffer 1 erwähnten Vermutung, daß die leichteren Elemente für diese Strahlung gegenüber der Massenäquivalenz durchlässiger sind. Aus den vorliegenden Messungen ergibt sich, daß 1 cm Pb äquivalent ist 3,3 cm Fe, also eine beträchtliche Abweichung von der Massenproportionalität (1 cm Pb äquivalent 1,45 cm Fe). Trägt man nun die Kurven für Pb und Fe in eine Darstellung ein, bei der gleiche Abszissen äquivalenten Schichtdicken entsprechen (in Fig. 3 sind die Meßergebnisse vom Hafelekar auf diese Weise behandelt), erkennt man, daß auch die Maxima beider Kurven äquivalenten Schichtdicken (1,2 cm Pb bzw. 4,0 cm Fe) zugehören, daß also, wenn man von der Störung durch die Schauer aus der oberhalb der Apparatur befindlichen Materie absieht, eine ähnliche Äquivalenz auch für den *Anstieg* der Koinzidenzkurven zu gelten scheint, d. h. nach Geiger und Fünfer für die Absorption der Wellenstrahlung B. Diese ist dann näherungsweise [nach Formel (1) unten bloß aus μ_C und der Lage des Maximums berechnet] durch $\mu_B = 2{,}0\ \text{cm}^{-1}$ Pb bzw. $0{,}6\ \text{cm}^{-1}$ Fe gegeben. Dieses Verhalten ist auf Grund der Untersuchungen von Bethe und Heitler (a. a. O.) erklärlich, denen zufolge der Wirkungsquerschnitt sowohl für die Absorption harter Wellenstrahlung durch Erzeugung eines Elektronenpaares als auch für die Absorption schneller Elektronen durch Ausstrahlung im wesentlichen proportional Z^2 ist. Danach ist also — wir haben es ja mit so hohen Energien zu tun, daß der Energieverlust durch Compton-Prozesse bzw. Zusammenstöße gegenüber den genannten Vorgängen zurücktritt — für die Absorption der Wellenstrahlung eine ähnliche Abhängigkeit vom Absorbermaterial zu erwarten wie für die der Elektronenstrahlung.

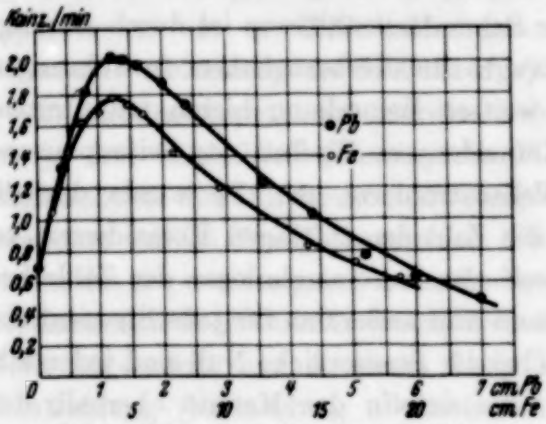


Fig. 3. Sekundärstrahlkurven (Hafelekar). Abszisse = äquivalente Streuschichtdicke.

Sieht man davon ab, daß die Innsbrucker und die Hafelekarmessungen unter etwas verschiedenen Gebäudemassen ausgeführt sind, kann man durch Vergleich von gleichen Streuschichtdicken im abfallenden Teil der Sekundärstrahlkurven die mittlere Durchdringungsfähigkeit der Primärstrahlung A berechnen. Die Eisen- und Bleikurven führen zu *demselben* Ergebnis: die relativen Intensitäten 2,7 (Haf.) zu 1 (Innsb.) ergeben zusammen mit der mittleren Luftdruckdifferenz 140 mm Hg einen Massenabsorptionskoeffizienten $\mu/\varrho_{(\text{Luft})} = 0{,}52 \cdot 10^{-2}$. Nahezu denselben Wert hat Johnson (a. a. O.) aus ähnlichen Messungen gefunden und die hierdurch charakterisierte Strahlung, der die Erzeugung dieser Sekundärprozesse zuzuschreiben ist, mit der weichen Komponente der Regener- oder Millikanschen Analyse identifiziert. Daß diese in den Sekundärprozessen zur Wirkung kommende Strahlung wesentlich weicher als die Gesamtstrahlung ist, wird besonders augenfällig, wenn man das Intensitätsverhältnis der Gesamtionisation am Hafelekar, rund 2,8 J[1]) zu der in Innsbruck, rund 1,75 J[2]) (gemessen mit Steinke-Standardapparatur, allseitig mit 10 cm Pb umgeben), das ist also 1,65 : 1, mit dem oben mitgeteilten für die Schaueranzahlen vergleicht.

Durch Vergleich von Sekundärstrahlkurven in verschiedenen Meereshöhen war Gilbert (a. a. O.) noch zu einem weiteren Ergebnis gelangt: Er hatte nämlich gefunden, daß sich das Maximum der Koinzidenzzahl mit wachsender Höhe zu größeren Bleidicken verschiebt und daraus den Schluß gezogen, daß die — nach seinem Ansatz mit der Maximumdicke identische — Reichweite der im Blei erregten Sekundärstrahlung und damit der Energieumsatz im Sekundärprozeß mit der Höhe zunimmt. Die zahlenmäßige Ausführung dieses Gedankens führte auch zu plausiblen Werten des Energieverlustes der Primärstrahlung in der Luft. Auch Pickering[3]) fand kürzlich durch Messungen in größeren Tiefen Andeutungen für einen derartigen Sachverhalt. Von einer solchen Verschiebung, deren Größe nach den Gilbertschen Angaben wohl nachweisbar gewesen sein müßte, wurde bei den vorliegenden Messungen nichts bemerkt. (Man könnte eher eine Verschiebung im umgekehrten Sinne feststellen.)

Hierbei taucht überhaupt die Frage nach der Bedeutung einer derartigen Maximumsverschiebung im Lichte der Geiger-Fünferschen Auffassung

---

[1]) V. F. Hess, H. Th. Graziadei u. R. Steinmaurer, Wien. Ber. **143** [2a], 313, 1934. — [2]) Nach einer freundlichen Mitteilung von R. Steinmaurer aus bisher unveröffentlichten Messungen. — [3]) W. H. Pickering, Phys. Rev. **47**, 423, 1935.

auf, die von einer anderen Darstellung der Koinzidenzkurve ausgeht als Gilbert, nämlich vom Ansatz:

$$C\left(e^{-\mu_C x} - e^{-\mu_B x}\right) \qquad (\mu_B > \mu_C). \tag{1}$$

Die Absorberdicke x_m, die dem Maximum der Koinzidenzzahl entspricht, ist dann:

$$x_m = \frac{\lg \mu_B - \lg \mu_C}{\mu_B - \mu_C} = \frac{1}{\mu_B} \sum_1^\infty \frac{1}{n} \left(1 - \frac{\mu_C}{\mu_B}\right)^n. \tag{2}$$

Daraus:

$$\left(\frac{\mathrm{d}\, x_m}{\mathrm{d}\, \mu_B}\right)_{\mu_C} = -\frac{1}{\mu_B^2} \sum_1^\infty \frac{1}{n+1} \left(1 - \frac{\mu_C}{\mu_B}\right)^{n-1} < 0, \tag{3}$$

d. h. bei konstantem μ_C ändert sich x_m im entgegengesetzten Sinne wie μ_B und umgekehrt. Will man nun die mitgeteilten Ergebnisse, ungeachtet der Tatsache, daß sie eine Vergrößerung von x_m mit wachsender Höhe *nicht* ergeben haben, insofern heranziehen, als ihnen zufolge die Bedingung $x_m = \text{const}$ erfüllt erscheint, so ergibt (3) die Feststellung: Eine Zunahme von x_m mit der Höhe bedeutet Abnahme von μ_B mit der Höhe, d. h. Härterwerden der erregenden Wellenstrahlung B, eine in Anbetracht des sekundären Charakters derselben durchaus mögliche Erscheinung. [Wie aus (2) direkt ersichtlich, würde zu einer ähnlichen Feststellung auch die Annahme $\mu_C/\mu_B = \text{const}$ genügen.] Weitere Schlüsse aus diesen Verhältnissen, deren Möglichkeit hier gegeben wäre, auf die Art des Sekundärprozesses mögen unterbleiben, bis eine einwandfreie Feststellung des Verhaltens beider Absorptionskoeffizienten μ_B und μ_C bei Veränderung der Höhe vorliegt.

4. Absorption der Sekundärstrahlung. Eine weitere Versuchsreihe wurde mit gleichbleibender Streuschichtdicke S (Maximumsdicke 1,2 cm Pb bzw. 4,0 cm Fe) und veränderlicher Absorberdicke T (wieder sowohl Pb als auch Fe) ausgeführt, und zwar sowohl in Anordnung II (Dreieck der Zählrohrachsen auf der Basis, siehe Fig. 1) als auch in Anordnung III (Dreieck auf der Spitze). Die Absorption durch T wurde innerhalb der Genauigkeitsgrenzen als exponentiell gefunden. Die Absorptionskoeffizienten sind in der folgenden Tafel zusammengestellt:

Anordnung II.

μ *)		Absorber T Pb	Absorber T Fe	Äquivalente Dicken von Pb u. Fe
Streuer S	Pb	0,42	0,15	1 : 2,8
	Fe	$0{,}36_5$	(0,13)	—
μ_{Pb}/μ_{Fe} . .		1,15	—	

Anordnung III.

μ *)		Absorber T Pb	Absorber T Fe	Äquivalente Dicken von Pb u. Fe
Streuer S	Pb	0,18	0,11	1 : 1,65
	Fe	0,15	$0{,}08_5$	1 : 1,75
μ_{Pb}/μ_{Fe} . .		1,2	1,3	

*) In cm^{-1} des betreffenden Absorbermaterials.

Man sieht hieraus zunächst den ursprünglichen Befund von Rossi (a. a. O.) bestätigt, daß bei gleichem Absorbermaterial die Absorption in Anordnung II viel schneller erfolgt als in Anordnung III. Seine Erklärung für diese Tatsache, daß im Falle III die Absorption der härteren Primärstrahlung, im Falle II die der weicheren Sekundärstrahlung zur Geltung komme, möge vielleicht im Rahmen der neueren Vorstellungen in der allgemeineren Form aufrechterhalten bleiben, daß wir die Mitwirkung zweier Arten von Strahlungen verschiedener Härte bei den Koinzidenzen annehmen.

Darüber hinaus lassen sich aber aus dem Zahlenmaterial der Tabelle, das naturgemäß in Anbetracht der schwer zu fassenden Einflüsse der äußeren Versuchsbedingungen (Panzerung usw., siehe auch die Bemerkung unten) keine Ansprüche auf große Beweiskraft stellen kann, doch bestimmte Gesetzmäßigkeiten erkennen (wobei aber die in Klammern stehende Zahl 0,13 zunächst außer Betracht bleiben muß, siehe unten).

Der Vergleich der Absorption der Sekundärstrahlung aus *gleichem* Material in *verschiedenen* Absorbern (Horizontalreihen der Tafel) ergibt:

1a) *Anordnung I.* Die Absorption der weichen Strahlung erfolgt in einer von der Massenproportionalität stark abweichenden Weise, und zwar im Sinne größerer Durchlässigkeit des leichteren Materials (1 cm Pb äquivalent 2,8 cm Fe).

1b) *Anordnung III.* Die Absorption der härteren Strahlung kommt der Massenproportionalität näher (1 cm Pb äquivalent 1,7 cm Fe).

Der Vergleich der Absorption der Sekundärstrahlung aus *verschiedenem* Material im *gleichen* Absorber (Vertikalreihen der Tafel) ergibt:

2) Die aus Fe kommenden Strahlen sind härter als die aus Pb. Dies gilt sowohl für die härteren Strahlen der Anordnung III als für die weicheren der Anordnung II. Beide Male tritt sogar annähernd das gleiche Verhältnis der betreffenden Absorptionskoeffizienten, nämlich rund 1,2, auf.

Diese Gesetzmäßigkeiten bieten zunächst einmal die Möglichkeit, den fehlenden Wert für den Absorptionskoeffizienten in Fe der Sekundärstrahlung aus Fe in Anordnung II (die Messungen mußten damals aus technischen Gründen abgebrochen werden und konnten während der Wintermonate nicht wieder aufgenommen werden) zu ermitteln. Er ergibt sich aus 1a) oder 2) zu 0,13 und ist in Klammern in die Tafel eingefügt.

Die von Geiger und Fünfer vermutete, von Zeiller aber nicht nachgewiesene Abweichung von der Massenproportionalität ist somit in sämtlichen Absorptionsversuchen deutlich festgestellt. Auch Rossi konnte übrigens statt 1a) keine Abweichung von der Massenäquivalenz und statt 2) — ent-

gegen seiner Erwartung — keinen Unterschied in der Härte der Pb- und Fe-Sekundärstrahlen finden, vermutlich wegen der geringen Intensität der schauererzeugenden Strahlung im Meeresniveau.

Es liegt nahe, die vorhin erwähnten zwei Arten von Strahlen mit der Geigerschen *C*- bzw. $D + E$-Strahlung zu identifizieren. Jedenfalls müßte man dann erwarten, daß der Absorptionskoeffizient in Pb der *C*-Strahlung aus Pb, ermittelt aus Anordnung III, dem aus der Sekundärstrahlkurve der Anordnung I gleich herauskommen müßte, und analog für Fe. Nun ergeben sich aber aus I 0,235 und 0,070, aus III dagegen 0,18 und 0,085. Die Abweichungen verlaufen bei Pb und Fe im entgegengesetzten Sinne. Ein Umstand, der zur Erklärung der Abweichung bei Pb, wenigstens dem Sinne nach, beiträgt, wird in Ziffer 5 mitgeteilt werden. Da die *C*-Strahlung wegen ihrer Härte im wesentlichen der Richtung der Primärstrahlung folgt, würde von diesem Standpunkt aus die eingangs erwähnte Rossische Vorstellung vom Mechanismus des Zustandekommens der Dreifachkoinzidenzen ihre Berechtigung behalten. Ein weiteres Ergebnis der Versuche, daß nämlich die Anzahl der Koinzidenzen ohne Absorber bei Anordnung II (kleiner Streuwinkel) praktisch die gleiche ist wie bei Anordnung III (größerer Streuwinkel), läßt auf große Streufähigkeit der weichen Strahlung schließen.

Es gibt jedoch noch einen anderen Grund, der für eine Verschiedenheit der im Falle II und III ermittelten Absorptionskoeffizienten verantwortlich gemacht werden kann, ja, der überhaupt die Bedeutung derartiger Absorptionsbestimmungen stark verändert. Für Energiebestimmungen kommt selbstverständlich nur der Absorptionskoeffizient der *einzelnen Teilchen* in Betracht. Dieser muß aber mit der von einer gewissen Absorberdicke durchgelassenen Anzahl von irgendwie herausgegriffenen Teilchengruppen (nämlich jenen Gruppen, die eine Koinzidenz erzeugen) nicht in derselben einfachen Beziehung stehen wie mit der Anzahl der Teilchen selbst. Sei beispielsweise vorausgesetzt, eine Koinzidenz bei Anordnung II komme dadurch zustande, daß zu einem Impuls im oberen Zählrohr ein und nur ein Strahl das eine von den unteren Rohren durchsetze, ein und nur ein anderer, gleichartiger, das dritte Rohr. Wir denken uns nun eine solche Absorberdicke eingeschaltet, die die Halbwertsdicke für ein derartiges Strahlteilchen darstellt. D. h.: Es ist gleichwahrscheinlich, daß ein Teilchen den Absorber durchsetzt, wie, daß es darin aufgehalten wird, im Mittel wird die Hälfte der Teilchen durchgelassen. Welche Verminderung erfährt aber die Anzahl der Gruppen von zwei Teilchen? Daß eines von ihnen durchgelassen, das andere absorbiert wird, hat die Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2}$,

daß keines durchgelassen wird, $\frac{1}{4}$, daß beide durchgelassen werden, ebenfalls $\frac{1}{4}$. Zur Entstehung einer Koinzidenz führt aber nur der letzte Fall: Im Mittel werden also von der Halbwertsdicke bloß $\frac{1}{4}$ der Zahl der ursprünglichen Koinzidenzen durchgelassen, der Absorptionskoeffizient scheint auf das Doppelte vergrößert. Machen wir hingegen die Annahme, eine Koinzidenz komme dadurch zustande, daß eine größere Anzahl von Teilchen beide Zählrohre durchdringe, so ist die Verminderung der Koinzidenzzahl eine weitaus geringere. Denn es ist sehr unwahrscheinlich, daß gerade jene Hälfte der Teilchen ausbleibt, die eines der Zählrohre durchdringt. Zählt man z. B. im Falle, daß bei einer Koinzidenz zwei Teilchen das eine und ebenso zwei das andere der unteren Rohre durchsetzen, die Anzahl der Kombinationen von durchgelassenen und nichtdurchgelassenen Teilchen ab, die noch zu einer Koinzidenz ausreichen, so ergeben sich 9 von 16, die Halbwertsdicke absorbiert also nur 7 aus 16 Koinzidenzen, das ist sogar weniger als die Hälfte. Noch komplizierter wird die Sache, wenn die Ansprechwahrscheinlichkeit der Rohre kleiner als 1 ist, diese also auf eine größere Anzahl von Teilchen eher ansprechen als auf eine kleinere.

Bei Anordnung III, wo nur *ein* Zählrohr unterhalb des Absorbers liegt, sollte aber wohl die Absorbierbarkeit der Einzelteilchen herauskommen. Will man nun die — die Vorstellung vom Mechanismus der Schauerbildung jedenfalls vereinfachende, aber andererseits mit der bei Anordnung II gegenüber III verschiedenen Äquivalenz von Pb- und Fe-Absorberdicken schwerer zu vereinbarende — Annahme machen, daß bei beiden Anordnungen die Absorbierbarkeit der *gleichen* Teilchenart in Erscheinung tritt, so muß man, um die annähernde Verdopplung des Absorptionskoeffizienten in II gegenüber III erklären zu können, voraussetzen, daß die Koinzidenzen aus dem Durchgang von im wesentlichen nur *einem* Teilchen durch je ein Zählrohr bestehen. Die hieraus folgende geringe Dichte der Sekundärstrahlgruppen steht im Einklang mit der Feststellung von Fünfer[1]), der durch Abzählen von Koinzidenzen verschiedener Multiplizität findet, daß auf 29 Zweifachkoinzidenzen bloß 4,5 Dreifachkoinzidenzen kommen.

Offen bleiben muß nun noch die Frage, inwieweit sich die Verschiedenheit der Absorption von Gruppen von der der Einzelteilchen bei der Koinzidenzkurve (Anordnung I) auswirkt und vielleicht nicht überhaupt jeden Schluß daraus vereitelt. Jedenfalls aber dürfte diese Tatsache sicherlich zur Erklärung für die abweichenden Ergebnisse der verschiedenen Autoren beitragen.

---

[1]) E. Fünfer, ZS. f. Phys. **83**, 92, 1933.

5. Versuche über Rückstreuung. Zunächst wurde die Anordnung I derart abgeändert, daß unterhalb des *seitlichen* Fe-Panzers eine 1 cm dicke Pb-Platte als Boden des Panzers eingeschoben werden konnte. Es wurden nun abwechselnd Versuche mit dieser Bodenplatte und ohne dieselbe ausgeführt. Im letzteren Falle war das unter den Zählrohren befindliche Material der Beton des Sockels, auf dem die ganze Apparatur aufgebaut war. Bei einigen dieser Versuche befanden sich 1,2 cm Pb als Streuer S über den Rohren, bei anderen war der Panzer oben offen. Es ergab sich:

	Unter den Rohren		Differenz	Differenz in % der ersten Spalte
	Beton	Blei		
$S = 0$	0,607 ± 0,017	0,678 ± 0,017	0,069 ± 0,024	11,3
$S = 1{,}2$ cm Pb	2,22 ± 0,05	2,27 ± 0,05	0,05 ± 0,07	2,2

Bei der nicht sonderlich erheblichen Rückstreuung ist ein Einfluß der oberen Bleischicht, wie ihn Fünfer[1]) findet, nicht zu erkennen. Die Zahl der Koinzidenzen, die dem Vorhandensein des Pb-Bodens zugeschrieben werden muß, ist innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe, ob sich nun das Pb über den Rohren befindet oder nicht.

Dagegen ergab der folgende Versuch einen deutlich merkbaren Einfluß der Streuschicht: Es wurde in Anordnung III die Absorberschicht T abwechselnd in die tiefste (knapp über dem unteren Rohr) und in die höchste mögliche Lage (knapp unter den beiden oberen Rohren) gebracht. In beiden Lagen ist hierbei die Absorption jener Strahlung, welche die ganze Absorberschicht durchsetzt, dieselbe, in beiden Lagen werden die in der Materie oberhalb der Zählrohre (das ist Materie oberhalb der ganzen Apparatur + eventueller Streuschicht) entspringenden Koinzidenzen dieselbe Schwächung erfahren. Es ist aber anzunehmen, daß in der oberen Lage noch Koinzidenzen hinzukommen, die dadurch entstehen, daß Teilchen weicher Strahlung, die a) von oben kommen, b) von Prozessen herrühren, die sich im Absorber T abspielen, durch Streuung in ein oberes Zählrohr gelangen. In der unteren Lage wird die Anzahl dieser Teilchen wegen des großen, schon nahe bei 180° gelegenen Streuwinkels sowie des kleineren in Betracht kommenden Winkelbereiches eine weitaus geringere sein. Die Differenz der Koinzidenzzahl in oberer und unterer Lage ist, wie die in der folgenden Tafel mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigen, auch wirklich stets positiv:

[1]) E. Fünfer, a. a. O.

$T = 0{,}3$ cm Pb.

	T unten	T oben	Differenz	$\frac{\text{Differenz}}{T \text{ unten}}$
$S = 0$	$0{,}425 \pm 0{,}017$	$0{,}524 \pm 0{,}018$	$0{,}099 \pm 0{,}025$	23 %
$S = 1{,}2$ cm Pb	$2{,}19 \pm 0{,}065$	$2{,}49 \pm 0{,}065$	$0{,}30 \pm 0{,}09$	13 %

$T = 1{,}2$ cm Pb.

	T unten	T oben	Differenz	$\frac{\text{Differenz}}{T \text{ unten}}$
$S = 0$	$0{,}477 \pm 0{,}027$	$0{,}552 \pm 0{,}027$	$0{,}075 \pm 0{,}038$	16 %
$S = 1{,}2$ cm Pb	$1{,}89 \pm 0{,}06$	$2{,}07 \pm 0{,}06$	$0{,}18 \pm 0{,}085$	10 %

Und zwar ist die Abhängigkeit der durch Rückstreuung entstehenden Koinzidenzen von der Zahl der ursprünglichen unverkennbar: Bei einer Absorberdicke von 0,3 cm Pb sind es 23% der ursprünglichen Anzahl, vergrößert man diese durch Einschalten eines Pb-Streuers von 1,2 cm Dicke auf das Fünffache, so steigt auch die Anzahl der Rückstreukoinzidenzen, allerdings nur etwa auf das Dreifache, sie machen aber noch immer 14% der ursprünglichen Zahl aus. Ähnlich ist es bei einem 1,2 cm dicken Absorber. Dieser Effekt kann durch Rückstreuung von aus S (und der Materie oberhalb) stammenden Schauerteilchen erklärt werden. Vergleicht man jedoch die Anzahl der mit beiden Absorberdicken erhaltenen Rückstreukoinzidenzen, so fällt auf, daß diese bei 0,3 cm größer ist als bei 1,2 cm. Dies kann durch Rückstreuung [oben a)] nicht erklärt werden, bei welcher die Anzahl der rückgestreuten Teilchen mit wachsender Dicke von T nicht abnehmen kann, hierzu muß man vielmehr annehmen, daß die in S erzeugte C-Strahlung auch im Absorber T zu Koinzidenzen führende $D + E$-Strahlung auslöst, die dann der Wiederabsorption in T unterliegt. Die Anzahl der Rückstreukoinzidenzen wird also in Abhängigkeit von der Dicke des Absorbers auch eine Kurve von der Gestalt der Rossischen Sekundärstrahlkurve ergeben. Aber entsprechend der Weichheit der $D + E$-Strahlung wird dabei das Maximum bei kleineren Bleidicken liegen als bei dieser. Dies geht auch aus dem Vergleich der Werte für die zwei Absorberdicken hervor, da bei der Dicke 1,2 cm Pb, bei welcher in der Rossi-Kurve das Maximum auftritt, in der Kurve der Rückstreukoinzidenzen dieses schon überschritten ist. Ähnliche Verhältnisse findet Sawyer[1]), der mit einer der Anordnung II ähnlichen (variable Bleidicken bei T in oberer Lage, keine Streuschicht)

[1]) J. H. Sawyer jr., Phys. Rev. **44**, 241, 1933.

eine vollständige Kurve aufnimmt, ohne aber die Rückstreukoinzidenzen durch Verlagerung des Absorbers zu isolieren. Auch er findet das Maximum bei kleinerer Bleidicke.

Die eben untersuchte Erzeugung von Schauern im Absorber und Rückstreuung ist nun eine jener Umstände, welche die in Ziffer 4 mitgeteilten Absorptionsmessungen fälscht. Insbesondere reichte bei den Messungen mit Anordnung III bei größeren Absorberdicken das Absorbermaterial bis dicht an die oberen Zählrohre heran, so daß dabei eine Erhöhung der Koinzidenzzahl herbeigeführt worden sein kann. Da jedoch, wie gezeigt wurde, die Anzahl der Rückstreukoinzidenzen mit der Dicke des Absorbers wieder abnimmt, dürfte die Fälschung keine erhebliche sein.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, die Überlassung von Institutsmitteln, sowie der Einrichtungen der Station für Ultrastrahlenforschung auf dem Hafelekar bin ich Herrn Prof. V. F. Hess zu Dank verpflichtet, ebenso der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe für Gewährung eines Forschungsstipendiums im Studienjahr 1933/34.

Bemerkungen zur Ableitung des Snelliusschen Brechungsgesetzes.

Von **Artur Erdélyi** in Brünn.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1935.)

Bei der mathematischen Behandlung von Beugungs- und Reflexionsproblemen verursacht die Singularität der Wellengleichung im Unendlichen gewisse Schwierigkeiten, die in einwandfreier Weise nur behoben werden können, wenn man nur im Endlichen gelegene Energiequellen in absorbierenden Medien zuläßt. Dieser Vorgang wird am Beispiel der Reflexion und Brechung einer einzigen monochromatischen Welle durchgeführt. Durch Grenzübergänge kann man zur einfallenden ebenen Welle und zu nichtabsorbierenden Medien übergehen.

Eine bekannte Methode, eine besonders belangreiche Gruppe zeitlich periodischer Lösungen der Maxwellschen Differentialgleichungen zu gewinnen, besteht darin, die Feldgrößen als Real- oder Imaginärteil eines Produktes von rein räumlich veränderlichen, komplexen Vektoren mit einem Zeitfaktor von der Form $e^{-i\omega t}$ anzusetzen. Da die hierbei nach Herausheben des Zeitfaktors und Elimination einer der Feldgrößen aus den Maxwellschen Gleichungen entstehende Wellengleichung im Unendlichen eine wesentliche Singularität hat, so ist es für eine eindeutige Festsetzung einer solchen Lösung auf Grund der physikalischen Gegebenheiten unbedingt erforderlich, daß außer den durch die Fragestellung vollkommen klar gegebenen Rand-, Übergangs- und Regularitätsbedingungen im *Endlichen* noch gewisse Randbedingungen im *Unendlichen* vorgeschrieben werden. Wenn die die Strahlung liefernden Energiequellen nicht sämtlich im Endlichen liegen, so ist die sinnvolle Festsetzung dieser „Bedingungen im Unendlichen", von denen das Verhalten der Lösungen im Endlichen wesentlich abhängt, oft überaus schwierig. Das ist insbesondere immer dann der Fall, wenn als Primärerregung eines elektromagnetischen Strahlungsfeldes, wie es häufig geschieht, der Einfachheit halber ebene Wellen angenommen werden. Aber gerade bei Verwendung ebener Wellen ist z. B. bei verwickelteren Beugungsproblemen in keiner Weise vorauszusehen, wie sich die Strahlung im Unendlichen verhalten wird, und je nach der mehr oder minder willkürlichen Festsetzung dieser Bedingungen können die Beugungserscheinungen im Endlichen sehr verschieden ausfallen[1]).

[1]) Um zu zeigen, wie weitgehend falsche Bedingungen im Unendlichen das Verhalten der Lösungen *im Endlichen* beeinflussen können, haben wir neben der richtigen Lösung des von uns behandelten Problems der Brechung und Reflexion

Man kann diese Schwierigkeiten durch folgenden von Prof. Dr. Weyrich vorgeschlagenen Vorgang vermeiden[1]). Man läßt von vornherein nur im Endlichen gelegene Energiequellen zu[2]) und wählt die Leitfähigkeit des die Wellenfortpflanzung vermittelnden Mediums von Null verschieden. Dann liegen die Bedingungen im Unendlichen klar auf der Hand. Aus energetischen Gründen muß in diesem Falle die Lösung und gegebenenfalls ihr Gradient in unendlicher Entfernung von den Energiequellen verschwinden, und die Lösung ist, wie man leicht beweisen kann, unter dieser Bedingung und unter gewissen noch näher zu formulierenden Voraussetzungen über ihr Verhalten im Endlichen eindeutig. Bei dieser Art des Vorgehens ist ein für allemal auch bei den verwickeltesten Problemen die natürliche Randbedingung im Unendlichen gegeben. Aus dem asymptotischen Verhalten der Lösungen der Wellengleichung im Unendlichen geht hierbei unter anderem auch unzweideutig hervor, welche Lösungen der Wellengleichung im Ansatz zu verwenden sind; z. B. kann bei von Null verschiedener Leitfähigkeit kein Zweifel darüber bestehen, ob in einer Lösung in Zylinderkoordinaten etwa die erste oder zweite Hankelsche Zylinderfunktion in einer gewissen Umgebung des Unendlichen in Ansatz zu bringen ist. Der gewünschte Übergang zur ebenen Welle kann nachträglich aus einer solchen Lösung durch einen Grenzübergang erfolgen, indem man die Energiequelle unter entsprechender Änderung ihrer Intensität und Phase ins Unendliche rücken läßt. Läßt man dann, wenn erforderlich, noch die Leitfähigkeit gegen Null gehen, so erhält man in diesem Falle aus Stetigkeitsgründen die richtige Lösung.

In diesem Zusammenhang mag noch Folgendes Erwähnung finden. Die vorzuschreibenden Randbedingungen im Unendlichen sind auf das engste verknüpft mit einer Zusatzbedingung, die von Prof. Dr. Sommer-

---

einer ebenen Welle an der ebenen Trennungsfläche zweier Medien im dritten Teil noch einige willkürlich herausgegriffene Lösungen angegeben, die alle erforderlichen Bedingungen im Endlichen erfüllen und doch nicht als Lösungen unseres Problems aufgefaßt werden können. Der Grund hierfür ist, daß diese Lösungen im Unendlichen nicht diejenigen Bedingungen erfüllen, welchen die richtige Lösung unterliegt.

[1]) Prof. Weyrich hat diesen Vorgang auch bei seinen Arbeiten über Wellenausbreitungsprobleme verwendet. Vgl.: Zur Theorie der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen längs der Erdoberfläche, Ann. d. Phys. **85**, 552, 1928; Über das Strahlungsfeld einer endlichen Antenne zwischen zwei vollkommen leitenden Ebenen, Ann. d. Phys. (5) **2**, 803, 1929; Über einige Randwertprobleme, insbesondere der Elektrodynamik, J. f. reine u. ang. Math. **172**, 133, 1934. — [2]) Darunter wollen wir auch solche verstehen, die bei der Behandlung zweidimensionaler Probleme punktförmig erscheinen, im dreidimensionalen Raum also linear unendlich ausgedehnt sind.

feld[1]) als Ausstrahlungsbedingung bezeichnet wurde und die er als Zusatzbedingung brauchte, um bei den von ihm behandelten Beugungsproblemen unter den für den Ansatz zur Verfügung stehenden Funktionen die richtige Auswahl zu treffen. Die von Prof. Weyrich vorgeschlagene *quantitative* Fassung der Randbedingungen im Unendlichen dürfte vor der Sommerfeldschen Ausstrahlungsbedingung, die sie umfaßt, den Vorzug verdienen, wenn auch in vielen einfacheren Fällen die mehr qualitative Sommerfeldsche Bedingung sich als sehr anschaulich erwiesen und gute Dienste geleistet hat. Daß der von Prof. Weyrich vorgeschlagene Vorgang mehr leistet als die Anwendung der Sommerfeldschen Bedingung, geht daraus hervor, daß bei verwickelteren geometrischen Verhältnissen diese nicht ausreichend zu sein scheint, um einwandfreie Entscheidungen über den richtigen Ansatz für die Lösung zu ermöglichen. Betrachten wir etwa das Verhalten eines aus einer unbeschränkten Anzahl von parallelen Stäben bestehenden zweifach unendlich ausgedehnten Gitters unter der Wirkung einer einfallenden ebenen Welle! Jeder der Stäbe *emittiert* unter dem Einfluß der durch die ebene Welle gegebenen primären Strahlung eine sekundäre, *empfängt* aber zugleich noch die sekundäre Strahlung aller übrigen Stäbe. Da sich außerhalb einer beliebig großen (endlichen) Oberfläche Σ noch eine unbeschränkte Anzahl von Gitterstäben befindet, d. h. ebensoviel Erreger von in das Innere von Σ eindringenden Sekundärstrahlungen, so kann hier von einer Erfüllung der Sommerfeldschen Ausstrahlungsbedingungen nicht die Rede sein. Wohin soll überhaupt dieses Raumgitter ausstrahlen, das sich ja doch nach allen Richtungen hin selbst ins Unendliche erstreckt? Wie stellt man demnach in diesem Falle die Randbedingungen im Unendlichen auf? Wie setzt man die von den Gitterstäben ausgesandte Sekundärstrahlung an? Ist eine allenfalls aufgefundene Lösung die *einzige* Lösung? Es dürfte bereits in diesem verhältnismäßig einfachen Falle unmöglich sein, diese Fragen auf Grund der Sommerfeldschen Bedingungen zu beantworten, wenn man sich von vornherein auf eine einfallende *ebene* Welle und *nichtleitendes* Zwischenmedium (Luft) beschränkt. Das oben angegebene Verfahren gestattet wie in allen Fällen so auch in diesem Falle die Beantwortung aller dieser oben gestellten Fragen und demnach die Auffindung der physikalisch sinnvollen Lösung.

Prof. Weyrich, der in dem von ihm geleiteten Seminar bei Behandlung von Randwertproblemen dieser Art wiederholt auf diese Schwierigkeiten, mit denen die Behandlung von Beugungsproblemen verknüpft ist, aufmerk-

[1]) Die Greensche Funktion der Schwingungsgleichung, Jahresber. d. Deutsch. Math. Ver. **21**, 309, 1912.

sam machte, und sie durch den mitgeteilten Vorgang behob, wies in diesem Zusammenhang darauf hin, daß in diesem Sinne noch nicht einmal das Snelliussche Brechungsgesetz in befriedigender Weise begründet worden sei und veranlaßte mich dazu, die Herleitung dieses Gesetzes nach dem oben gekennzeichneten Prinzip so in Angriff zu nehmen, daß zunächst folgende Aufgabe behandelt wurde: In dem einen von zwei unendlich ausgedehnten, durch eine ebene Fläche getrennten halbleitenden Medien liegt parallel zu dieser Trennungsfläche eine linear unendlich ausgedehnte Lichtquelle, die sich dann also bei der zweidimensionalen Behandlung der Aufgabe als Punkt darstellt; es soll das Strahlungsfeld dieser Lichtquelle ermittelt werden. Die Eindeutigkeit der Lösung läßt sich nicht nur für diesen Fall, sondern sogar für wesentlich allgemeinere Fälle leicht beweisen. Wenn man in der fertigen Lösung den der Lichtquelle entsprechenden Punkt längs einer Geraden ins Unendliche rücken läßt und dabei die Intensität der Lichtquelle entsprechend steigert, so geht die Lösung in die für die *ebene* einfallende Welle über. Man erhält so eine in jeder Beziehung befriedigende Ableitung des Reflexions- und Brechungsgesetzes, die überdies in Anbetracht der sonst bei der Integration der Wellengleichung auftretenden Schwierigkeiten überaus einfach ist. Abgesehen davon ist auch vielleicht die Lösung des Problems der Reflexion und Brechung der Strahlung einer im Endlichen gelegenen Lichtquelle nicht ohne Interesse.

1. Reflexion und Brechung der Zylinderwelle.

In die Trennungsebene zwischen dem Medium I (mit der Dielektrizitätskonstante ε_1, der Permeabilität μ_1 und der Leitfähigkeit σ_1) und dem Medium II (mit den entsprechenden Materialkonstanten ε_2, μ_2, σ_2) legen wir die x, z-Ebene eines rechtshändigen kartesischen Koordinatensystems so, daß die positive y-Achse in das Medium I weist. Die Spur der unendlich langen, zur z-Achse parallelen geradlinigen Lichtquelle in der x, y-Ebene sei der Punkt L mit den Koordinaten

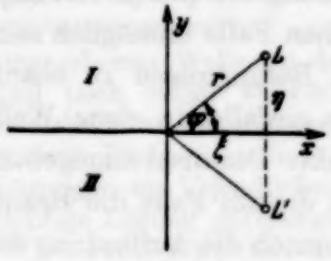


Fig. 1.

$$\xi = r\cos\varphi, \quad \eta = r\sin\varphi \quad \left(0 < \varphi < \frac{\pi}{2}\right).$$

Alle betrachteten Vorgänge seien von z unabhängig. Die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ und die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ genügen den Maxwellschen Gleichungen

$$\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{\sigma}{c}\mathfrak{E} = \operatorname{rot}\mathfrak{H}, \qquad \frac{\mu}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = -\operatorname{rot}\mathfrak{E},$$

die wir durch den Ansatz zu befriedigen suchen

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{Re}\, E e^{-i\omega t}, \quad \mathfrak{H} = \mathfrak{Re}\, H e^{-i\omega t},$$

wobei ω die Kreisfrequenz der periodischen Änderungen des Wechselfeldes bedeutet.

Wir betrachten nur den Fall, daß der elektrische Vektor parallel zur z-Achse ist (der andere Fall, wo der magnetische Vektor diese Eigenschaft hat, läßt sich ganz entsprechend behandeln) und sehen demgemäß etwa E_z als unabhängige Veränderliche $u(x, y)$ an, aus der sich alle übrigen Komponenten der Feldgrößen berechnen lassen. Wir setzen

$$E_x = 0, \quad E_y = 0, \quad E_z = u(x, y).$$

Die zweite Maxwellsche Gleichung ergibt dann

$$\frac{i\mu\omega}{c} H_x = \frac{\partial u}{\partial y}, \quad \frac{i\mu\omega}{c} H_y = -\frac{\partial u}{\partial x}, \quad H_z = 0,$$

die erste

$$\Delta u + k_\nu^2 u = 0 \qquad (\nu = 1, 2)$$

mit

$$k_\nu^2 = \frac{\varepsilon_\nu \mu_\nu \omega^2 + i \mu_\nu \sigma_\nu \omega}{c^2}.$$

Für das Medium I ($y > 0$) ist hierbei $\nu = 1$, für das Medium II ($y < 0$) $\nu = 2$ zu setzen. Das Vorzeichen der „Wellenzahlen"

$$k_\nu = \frac{1}{c} \sqrt{\varepsilon_\nu \mu_\nu \omega^2 + i \mu_\nu \sigma_\nu \omega}$$

sei so bestimmt, daß beide Werte k_ν im ersten Quadranten der komplexen k-Ebene liegen.

Die elektromagnetischen Grenzbedingungen fordern den stetigen Übergang der Tangentialkomponenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ durch die Grenzfläche. Bei der Annahme

$$\mu_1 = \mu_2$$

sind sie sicher erfüllt, wenn u und $\partial u/\partial y$ stetig durch die Fläche $y = 0$ hindurchgehen. Die Bedingungen im Unendlichen sind dahin zu formulieren, daß mit unbeschränkt zunehmender Entfernung von der Grenzfläche und der Lichtquelle $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ gegen Null gehen müssen, was sicher der Fall ist, wenn u und grad u gegen Null gehen.

Der Strahlung einer geradlinigen Lichtquelle in dem homogenen Medium I entspricht bekanntlich die Lösung der Wellengleichung

$$u_s = J H_0^{(1)}(k_1 R), \quad R = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2},$$

worin J eine für die Strahlungsintensität und Phase maßgebende Konstante, $H_0^{(1)}$ die erste Hankelsche Zylinderfunktion nullter Ordnung bedeuten. Da keine weiteren Energiequellen vorhanden sind, so muß die Lösung der Wellengleichung im Punkte $L(\xi, \eta)$ dieselbe Singularität wie u_s aufweisen, außerhalb dieses Punktes aber, wie wir kurz sagen wollen, „regulär" sein, d. h. es müssen u und grad u stetig sein (damit $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ stetig seien) und es muß Δu existieren.

Jetzt formulieren und lösen wir folgendes Randwertproblem: Es ist ein Funktionenpaar u_1, u_2 zu suchen, welches den Differentialgleichungen

$$\Delta u_\nu + k_\nu^2 u_\nu = 0 \quad (\nu = 1, 2) \tag{1}$$

und den Übergangsbedingungen

$$u_1|^{y=0} = u_2|^{y=0}; \quad \left.\frac{\partial u_1}{\partial y}\right|^{y=0} = \left.\frac{\partial u_2}{\partial y}\right|^{y=0} \tag{2}$$

genügt und so beschaffen ist, daß u_1 im Medium I und u_2 im Medium II in unendlicher Entfernung vom Punkte $L(\xi, \eta)$ verschwinden und daß ferner die Differenz

$$u_1 - u_2 = u_r$$

für $y \geqq 0$, und u_2 für $y \leqq 0$ „regulär" (in dem oben angegebenen Sinne) ist.

Zunächst kann man zeigen, daß die Lösung dieser Randwertaufgabe, falls sie überhaupt existiert, eindeutig bestimmt ist. Wir führen den Beweis sogleich für einen allgemeineren Fall durch. Die x, y-Ebene sei in eine endliche Anzahl von Gebieten $\mathfrak{G}_\nu$ mit den stückweise differenzierbaren Berandungen $\mathfrak{C}_\nu$ unterteilt ($\nu = 1, 2, \ldots, n$). Diese Gebiete können auch ins Unendliche reichen und sollen die ganze x, y-Ebene einfach überdecken; ferner sei jedem Gebiet eine im ersten Quadranten der komplexen k-Ebene liegende Wellenzahl k_ν zugeordnet. Wir nehmen an, daß ein Funktionensystem $u_\nu(x, y)$ ($\nu = 1, 2, \ldots, n$) existiert, welches im Innern und auf der Berandung von $\mathfrak{G}_\nu$ der Differentialgleichung

$$\Delta u_\nu + k_\nu^2 u = 0 \quad (\nu = 1, 2, \ldots, n)$$

und auf der Grenze zweier Gebiete $\mathfrak{G}_{\nu_1}$ und $\mathfrak{G}_{\nu_2}$ den Übergangsbedingungen

$$u_{\nu_1} = u_{\nu_2}; \quad \frac{\partial u_{\nu_1}}{\partial n_{\nu_1}} + \frac{\partial u_{\nu_2}}{\partial n_{\nu_2}} = 0$$

genügt, in welchen n_ν die Richtung der nach außen gerichteten Normale von $\mathfrak{C}_\nu$ bedeutet. Die Funktion $u(x, y)$ (die im Gebiete $\mathfrak{G}_\nu$ und auf $\mathfrak{C}_\nu$ mit u_ν übereinstimmt) habe ferner an den Stellen

$$x = \xi_\mu, \; y = \eta_\mu \quad (\mu = 1, 2, \ldots, m)$$

vorgegebene Singularitäten (entsprechend vorgeschriebenen Energiequellen und -senken des Feldes). Mathematisch kommt das dadurch zum Ausdruck, daß eine an den Stellen

$$x = \xi_\mu,\ y = \eta_\mu$$

singuläre, im übrigen in der ganzen x, y-Ebene eindeutig bestimmte und „reguläre" Funktion

$$u_s(x, y)$$

vorgegeben ist, und verlangt wird, daß die Funktion

$$u_r = u - u_s$$

in der ganzen Ebene „regulär" sei. Schließlich soll u und grad u in sehr großer Entfernung vom Nullpunkt gegen Null gehen. Bei komplexem k folgt dann daraus, daß u und grad u im Unendlichen sogar exponentiell verschwinden. Wir führen den Beweis der Eindeutigkeit genau so durch, wie es Sommerfeld[1]) bei der Behandlung eines verwandten Problems getan hat. Wir nehmen an, das Problem hätte zwei voneinander verschiedene Lösungen $u^{(1)}$ und $u^{(2)}$ und betrachten ihre Differenz

$$U(x, y) = u^{(1)}(x, y) - u^{(2)}(x, y).$$

U ist in der ganzen x, y-Ebene „regulär" und genügt denselben Differentialgleichungen und denselben Übergangsbedingungen wie u. Um das Verschwinden von U zu zeigen, gehen wir von der Greenschen Formel

$$\int u\, \Delta v\, \mathrm{d}F + \int \mathrm{grad}\, u \cdot \mathrm{grad}\, v\, \mathrm{d}F = \int u \frac{\partial v}{\partial n}\, \mathrm{d}s$$

aus. Wir schlagen um den Nullpunkt einen Kreis $\mathfrak{K}$ mit dem Radius R und bezeichnen mit $\mathfrak{G}'_\nu$ denjenigen Teil des Gebietes $\mathfrak{G}_\nu$, der innerhalb $\mathfrak{K}$ liegt, mit $\mathfrak{C}'_\nu$ die Berandung von $\mathfrak{G}'_\nu$. Wir wenden nun die Greensche Formel auf die Funktion U und die zugehörige konjugiert komplexe $\overline{U}$ an und erhalten

$$\int\limits_{(\mathfrak{G}'_\nu)} \overline{U}\, \Delta U\, \mathrm{d}F + \int\limits_{(\mathfrak{G}'_\nu)} \mathrm{grad}\, U \cdot \mathrm{grad}\, \overline{U}\, \mathrm{d}F = \int\limits_{(\mathfrak{C}'_\nu)} \overline{U} \frac{\partial U}{\partial n_\nu}\, \mathrm{d}s,$$

oder unter Zuhilfenahme der in $\mathfrak{G}_\nu$ geltenden Differentialgleichung

$$\Delta U + k_\nu^2 U = 0,$$

$$-k_\nu^2 \int\limits_{(\mathfrak{G}'_\nu)} |U|^2\, \mathrm{d}F + \int\limits_{(\mathfrak{G}'_\nu)} |\mathrm{grad}\, U|^2\, \mathrm{d}F = \int\limits_{(\mathfrak{C}'_\nu)} \overline{U} \frac{\partial U}{\partial n_\nu}\, \mathrm{d}s \quad (\nu = 1, 2, \cdots, n).$$

[1]) Über die Ausbreitung der Wellen der drahtlosen Telegraphie, Ann. d. Phys. **28**, 665, 1909, insbesondere S. 680ff.

Addiert man die n so erhaltenen Gleichungen, so fallen in der Summe auf der rechten Seite infolge der Übergangsbedingungen alle jene Teile weg, die sich auf Teile von $\mathfrak{C}_\nu$ beziehen, und es bleibt nur das Integral über den Kreis $\mathfrak{K}$ übrig.

$$-\sum_{\nu=1}^{n} k_\nu^2 \int_{(\mathfrak{G}_\nu')} |U|^2 \,\mathrm{d}F + \sum_{\nu=1}^{n} \int_{(\mathfrak{G}_\nu')} |\operatorname{grad} U|^2 \,\mathrm{d}F = \int_{(\mathfrak{K})} \bar{U} \frac{\partial U}{\partial r} \,\mathrm{d}s.$$

Führen wir jetzt den Grenzübergang $R \to \infty$ durch, so geht das Integral auf der rechten Seite wegen des exponentiellen Verschwindens von $\bar{U}$ und $\partial U/\partial r$ gegen Null und wir erhalten

$$-\sum_{\nu=1}^{n} k_\nu^2 \int_{(\mathfrak{G}_\nu)} |U|^2 \,\mathrm{d}F + \sum_{\nu=1}^{n} k_\nu^2 \int_{(\mathfrak{G}_\nu)} |\operatorname{grad} U|^2 \,\mathrm{d}F = 0.$$

Die zweite Summe auf der linken Seite ist rein reell, folglich muß es auch die erste Summe sein. Da aber aus der Voraussetzung über die k_ν folgt, daß die Imaginärteile aller Summanden in der ersten Summe das gleiche Vorzeichen haben, so kann diese Summe nur dann rein reell sein, wenn der Imaginärteil eines jeden Summanden einzeln verschwindet.

$$\int_{(\mathfrak{G}_\nu)} |U|^2 \,\mathrm{d}F, \quad \mathfrak{Im}\, k_\nu^2 = 0,$$

woraus für *nicht reelle* k_ν der Stetigkeit von U wegen

$$U \equiv 0$$

folgt. Dadurch ist gezeigt, daß dieses Problem, wenn überhaupt, dann nur *eine* Lösung besitzt[1]).

Wie die Einschränkung „wenn überhaupt" anzeigt, ist allerdings die *Existenz* einer Lösung durch diesen Eindeutigkeitsbeweis keinesfalls gesichert, doch wird ein Existenzbeweis in allen denjenigen Fällen überflüssig, in denen es — wie auch in unserem Falle — gelingt, auf irgendeinem Wege eine Lösung des Problems herzuleiten. Dann schließt man aus dem Eindeutigkeitsbeweis, daß das so gefundene Funktionensystem „die" Lösung des Problems ist. Welche Form des Ansatzes (Fouriersche Reihe, Fouriersches Integral usw.) gewählt wurde, ist hiernach in diesen Fällen gleichgültig. Bei unserem Problem stellen wir die Lösung aus folgenden Gründen als Fouriersches Integral dar:

---

[1]) Bei dreidimensionalen Problemen, bei denen auch punktförmige Energiequellen auftreten können, läßt sich der Eindeutigkeitsbeweis ganz entsprechend führen.

u_r genügt derselben Differentialgleichung (1) wie u_1. Ein partikuläres Integral dieser Differentialgleichung ist

$$e^{\pm i\lambda(x-\xi)\pm i\sqrt{k_1^2-\lambda^2}\,y}$$

mit einer willkürlichen Konstanten λ. Wenn wir das Vorzeichen von $\sqrt{k_1^2-\lambda^2}$ so festsetzen, daß

$$0 \leqq \arg\sqrt{k_1^2-\lambda^2} < \pi$$

ist, so muß wegen

$$\lim_{y\to\infty} u_r = 0$$

das untere Vorzeichen vor

$$\varrho_1 = \pm\sqrt{k_1^2-\lambda^2}$$

unterdrückt werden, und wir können die allgemeine Lösung in der Form

$$u_r = \frac{J}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\{f_1(\lambda)\,e^{i\lambda|x-\xi|} + f_2(\lambda)\,e^{-i\lambda|x-\xi|}\}\,e^{i\varrho_1 y}\,\mathrm{d}\lambda \qquad (3)$$

ansetzen. Dieser Ansatz ergibt eine den Bedingungen im Unendlichen genügende Lösung von (1), und zwar die allgemeine, da die unter dem Integralzeichen stehenden willkürlichen Funktionen $f_1(\lambda)$ und $f_2(\lambda)$ zwei voneinander unabhängigen, in der Lösung selbst auftretenden Funktionen gleichwertig sind. Die besondere Wahl des Integrationsweges und des Integrationsparameters λ in (3) ist so getroffen worden, daß die üblichen Randwertaufgaben für die Differentialgleichung (1) für den Bereich $y \geqq 0$ sich mit Hilfe von (3) leicht lösen lassen. Handelt es sich z. B. um die erste Randwertaufgabe, also um das Auffinden einer Funktion u, die an der x-Achse in eine vorgegebene Funktion $G(x)$ übergeht, so kann, wenn $G(x)$ auf Grund des Fourierschen Integraltheorems die Darstellung

$$G(x) = \frac{J}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\{g_1(\lambda)\,e^{i\lambda|x-\xi|} + g_2(\lambda)\,e^{-i\lambda|x-\xi|}\}\,\mathrm{d}\lambda$$

gestattet,

$$f_1(\lambda) = g_1(\lambda), \quad f_2(\lambda) = g_2(\lambda)$$

gesetzt werden, und man erhält so wenigstens rein formal die gesuchte Lösung. Dieses Verfahren bewährt sich auch dann, wenn für u_r längs der Geraden $y = 0$ nicht Randwerte, sondern Übergangsbedingungen gegeben sind, welche diese Funktion mit anderen, ebenfalls in der Gestalt von solchen Fourierschen Integralen darstellbaren Funktionen verknüpfen.

Entsprechend wird man daher dann, unter Beachtung der für u_2 geltenden Bedingung im Unendlichen und mit der Festsetzung

$$\varrho_2 = \sqrt{k_2^2 - \lambda^2}, \quad 0 \leqq \arg \varrho_2 < \pi$$

für diese Funktion auf den Ansatz geführt:

$$u_2 = \frac{J}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \{g_1(\lambda)\, e^{i\lambda|x-\xi|} + g_2(\lambda)\, e^{-i\lambda|x-\xi|}\}\, e^{-i\varrho_2 y}\, \mathrm{d}\lambda. \tag{4}$$

Wie aus der Sommerfeldschen Integraldarstellung der Hankelschen Zylinderfunktionen

$$H_0^{(1)}(k_1 R) = \frac{1}{\pi} \int e^{i k_1 R \cos\delta}\, \mathrm{d}\delta$$

hervorgeht, in welcher der Integrationsweg die in Fig. 2 gezeichnete Gestalt hat[1]), läßt sich diese Funktion auf die gleiche Form bringen. Wir setzen

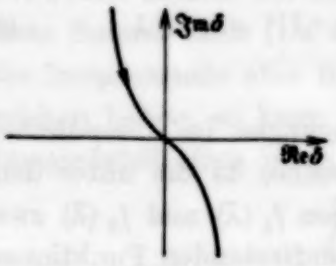


Fig. 2.

$$\operatorname{tg}\varepsilon = \left|\frac{y-\eta}{x-\xi}\right|, \quad 0 \leqq \varepsilon \leqq \frac{\pi}{2},$$

also

$$|x-\xi| = R\cos\varepsilon, \quad |y-\eta| = R\sin\varepsilon,$$

ferner

$$\delta = \vartheta - \varepsilon.$$

Dann ist

$$H_0^{(1)}(k_1 R) = \frac{1}{\pi} \int e^{i k_1 \cos\vartheta\,|x-\xi| + i k_1 \sin\vartheta\,\cdot\,|y-\eta|}\, \mathrm{d}\vartheta.$$

Wir führen eine zweite Integraltransformation durch, indem wir

$$k_1 \cos\vartheta = \lambda, \qquad k_1 \sin\vartheta = \sqrt{k_1^2 - \lambda^2} = \varrho_1$$

setzen und integrieren in der λ-Ebene längs der reellen λ-Achse, was statthaft ist. So erhalten wir

$$u_s = J\, H_0^{(1)}(k_1 R) = \frac{J}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\varrho_1}\, e^{i\lambda|x-\xi|} \cdot e^{i\varrho_1|y-\eta|}\, \mathrm{d}\lambda. \tag{5}$$

Wenn wir (3), (4), (5) in die Übergangsbedingungen (2) einsetzen, so erhalten wir

$$f_1(\lambda) = \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} \cdot \frac{1}{\varrho_1}\, e^{i\varrho_1\eta}, \qquad f_2(\lambda) = 0;$$

$$g_1(\lambda) = \frac{2}{\varrho_1 + \varrho_2}\, e^{i\varrho_1\eta}, \qquad g_2(\lambda) = 0$$

[1]) Vgl. z. B. E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven. Leipzig, B. G. Teubner, 1928. S. 169.

und für u_r bzw. u_2 die beiden endgültigen Ausdrücke:

$$u_r = \frac{J}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2} \cdot \frac{1}{\varrho_1}\, e^{i\lambda|x-\xi| + i\varrho_1(y+\eta)}\, d\lambda, \quad y \geqq 0, \tag{6}$$

$$u_2 = \frac{J}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2}{\varrho_1 + \varrho_2}\, e^{i\lambda|x-\xi| - i\varrho_2 y + i\varrho_1 \eta}\, d\lambda, \quad y \leqq 0. \tag{7}$$

Nachträglich bestätigt man leicht, daß die erforderlichen Differentiationen unter dem Integralzeichen durchführbar sind, was der Fall sein muß, damit die Funktionen der Wellengleichung Genüge leisten, und daß auch die „Regularitätsbedingungen" erfüllt sind; denn für alle Werte von x und y verschwindet in den Integraldarstellungen für u_r und u_2 der Integrand exponentiell und ist längs der ganzen reellen λ-Achse regulär, wohingegen im singulären Teil u_s die gleichen Eigenschaften nur für

$$(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 > 0$$

vorhanden sind, und für

$$x = \xi, \quad y = \eta$$

das entsprechende Integral divergiert.

Damit ist das Randwertproblem gelöst, und zwar eindeutig.

In zwei Sonderfällen kann man die physikalische Bedeutung der durch die Gleichungen (6) und (7) dargestellten Lösungen der Wellengleichung besonders deutlich sehen. In dem (trivialen) Falle $k_1 = k_2$ (keine Trennungsfläche) ist $u_r \equiv 0$ und $u_1 = u_2 = u_s$. Die von der Strahlungsquelle emittierte Strahlung pflanzt sich im ganzen Raum ungehindert fort.

Im Grenzfalle $\sigma_2 \to \infty$ (vollkommen leitender Spiegel) ist $u_2 = 0$ und man kann leicht u_r als eine Zylinderwelle erkennen, die, aus dem Punkte $L'(\xi, -\eta)$ (vgl. Fig. 1) kommend, auf der Trennungsfläche u_s gegenüber die bekannte Phasendifferenz von π aufweist und also der reflektierten Welle entspricht.

$$u_r = -J H_0^{(1)}(k_1 R'), \quad R' = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y+\eta)^2}.$$

In den allgemeineren Fällen ist das Verhalten des Strahlungsfeldes ziemlich verwickelt und wir möchten daher eine ausführliche Diskussion, die nicht der Zweck dieser Zeilen ist, unterlassen. Wir bemerken nur, daß auch im Falle einer endlichen Leitfähigkeit u_r im Punkte L' eine für Zylinderwellen charakteristische Singularität besitzt, indem dieser Punkt als Quellpunkt (bzw. im Raume die durch L' gehende und zur z-Achse parallele Gerade als Quellinie) erscheint. Daher ist jene Welle, welche u_r entspricht,

als die reflektierte Welle zu bezeichnen[1]). Freilich entspricht u_r im allgemeinen nicht einer Zylinderwelle von so einfachem Typus, wie im Grenzfalle $\sigma_2 \to \infty$, sondern einer inhomogenen verzerrten Zylinderwelle[2]).

Mit Rücksicht darauf, daß u_2 denjenigen Teil der Strahlung bedeutet, welcher in das Medium II eindringt, wollen wir die u_2 entsprechende Welle als die gebrochene bezeichnen.

Bevor wir dazu übergehen, den Grenzübergang zur ebenen Welle zu vollziehen, möchten wir noch auf eine Anwendungsmöglichkeit der ermittelten Lösung der Wellengleichung, die wir jetzt mit

$$u(x, y; \xi, \eta)$$

bezeichnen wollen, um ihre Abhängigkeit von ξ, η zum Ausdruck zu bringen, wenigstens hinweisen[3]). Wegen der ihr eigentümlichen Singularität an der Stelle

$$x = \xi, \quad y = \eta$$

hat $u(x, y; \xi, \eta)$ den Charakter einer Greenschen Funktion und kann infolgedessen zur Herstellung allgemeinerer Lösungen der Wellengleichung herangezogen werden. Ist in der x, y-Ebene eine ganze Kurve $\mathfrak{C}$ mit Lichtquellen von räumlich veränderlicher Intensität belegt, so entspricht diesem physikalischen Problem die Lösung der Wellengleichung

$$U(x, y) = \int_{(\mathfrak{C})} u(x, y; \xi, \eta) f(\xi, \eta) \, \mathrm{d}s,$$

in welcher $f(\xi, \eta)$ eine durch die Intensitätsverteilung längs der Kurve $\mathfrak{C}$ bestimmte Funktion ist. Selbstverständlich kann man auch $u(x, y; \xi, \eta)$ heranziehen, um die Strahlung einer Reihe von diskreten Lichtquellen zu ermitteln, die etwa in den Punkten $L_\varkappa(\xi_\varkappa, \eta_\varkappa)$ angebracht sein mögen. In diesem Falle erhalten wir

$$U = \sum_{(\varkappa)} a_\varkappa u(x, y; \xi_\varkappa, \eta_\varkappa)$$

mit Konstanten $a_\varkappa$, die für Intensität und Phase der einzelnen Lichtquellen maßgebend sind. Räumlich entsprechen diesen Gebilden selbstverständlich strahlende Zylinderflächen bzw. Geraden.

---

[1]) Daß u_r im Punkte $L'(\xi, -\eta)$ eine Singularität hat, widerspricht *nicht* den Regularitätsbedingungen, durch welche die „Regularität" von u_r lediglich in der Halbebene $y \geqq 0$ gefordert wurde. — [2]) Mit der Bezeichnung „verzerrte Zylinderwelle" wollen wir zum Ausdruck bringen, daß im allgemeinen weder die Flächen konstanter Amplitude, noch die Flächen konstanter Phase Kreiszylinder sind, sondern die Gestalt von zu der z-Achse parallelen Zylinderflächen haben, deren in der x, y-Ebene liegende Leitkurven verwickeltere Formen zeigen. — [3]) Vgl. auch die zweite und die dritte von den in Anm. 1, S. 116 zitierten Arbeiten von R. Weyrich.

II. Näherungswerte für weit entfernte Lichtquellen. Grenzübergang zur ebenen Welle.

Für $x < \xi$ lassen sich die Integrale (5), (6), (7) in der Form

$$u = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\lambda)\, e^{i\lambda\xi + i\varrho_1\eta}\, \mathrm{d}\lambda$$

darstellen mit einer Belegungsfunktion $F(\lambda)$, welche von ξ und η unabhängig und mit Ausnahme der Punkte $\lambda = \pm k_1$ im Endlichen überall regulär ist. Um das asymptotische Verhalten dieses Integrals für große Werte von ξ und η zu bestimmen, verfahren wir nach der bekannten Sattelpunktsmethode (auch Paßmethode genannt)[1]) folgendermaßen: Die Fläche, welche man erhält, wenn man den absoluten Betrag von $e^{i\lambda\xi + i\varrho_1\eta}$ als Funktion der komplexen Größe λ aufträgt, hat in jenem Punkt λ_0 einen Sattelpunkt, für welchen

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}\{i\lambda\xi + i\varrho_1\eta\} = 0$$

ist. Wenn wir

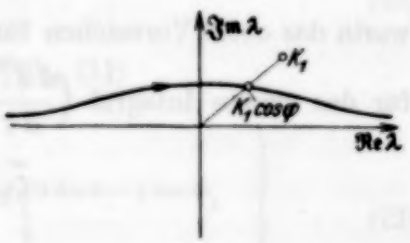


Fig. 3.

$$\xi = r\cos\varphi, \quad \eta = r\sin\varphi,$$
$$\varrho_1 = \sqrt{k_1^2 - \lambda^2}$$

einsetzen, erhalten wir für diesen Sattelpunkt

$$\lambda_0 = k_1 \cos\varphi.$$

Wir deformieren den Integrationsweg so, daß er durch diesen Punkt geht und setzen

$$i\lambda\xi + i\varrho_1\eta = -\tau^2 + i\lambda_0\xi + i\sqrt{k_1^2 - \lambda_0^2}\,\eta = -\tau^2 + ik_1 r.$$

Da diese Zuordnung zwischen λ und τ zweideutig ist, so müssen wir den Integrationsweg in zwei Teile zerlegen, die beide einem Weg in der τ-Ebene entsprechen, der vom Nullpunkt aus so ins Unendliche geht, daß dabei

$$\mathfrak{Re}\,\tau^2 > 0$$

ist. Wir zerlegen das Integral wie folgt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} = \int_{-\infty}^{\lambda_0} + \int_{\lambda_0}^{\infty} = \int_{\lambda_0}^{\infty} - \int_{\lambda_0}^{-\infty}$$

[1]) Vgl. z. B. P. Debye, Math. Ann. **67**, 535, 1909.

und setzen demnach

$$u = e^{i k_1 r}\left\{\int_{\lambda_0}^{\infty} F(\lambda)\, e^{-\tau^2}\, d\lambda - \int_{\lambda_0}^{-\infty} F(\lambda)\, e^{-\tau^2}\, d\lambda\right\},$$

$$= e^{i k_1 r}\left\{\int_0^{\infty} F(\lambda)\frac{d\lambda^{(1)}}{d\tau}\, e^{-\tau^2}\, d\tau - \int_0^{\infty} F(\lambda)\frac{d\lambda^{(2)}}{d\tau}\, e^{-\tau^2}\, d\tau\right\}.$$

Es ist bekannt, daß man einen asymptotischen Ausdruck für dieses Integral erhält, wenn man für $F(\lambda)\frac{d\lambda}{d\tau}$ denjenigen Wert einsetzt, den diese Funktion für $\tau = 0\,(\lambda = \lambda_0)$ annimmt. Nun ist aber

$$\left.\frac{d\lambda}{d\tau}\right|^{\lambda=\lambda_0} = \pm \sin\varphi \sqrt{\frac{2k_1}{ir}},$$

worin das obere Vorzeichen für das erste Integral $\left(\frac{d\lambda^{(1)}}{d\tau}\right)$, das untere aber für das zweite Integral $\left(\frac{d\lambda^{(2)}}{d\tau}\right)$ gilt. Daher ist mit

$$\int_0^{\infty} e^{-\tau^2}\, d\tau = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

$$u = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\lambda)\, e^{i\lambda\xi + i\varrho_1\eta}\, d\lambda = \sqrt{\frac{2\pi k_1}{ir}} \sin\varphi \cdot e^{i k_1 r} F(\lambda_0)\left\{1 + 0\left(\frac{1}{\sqrt{r}}\right)\right\}.$$

Diese Formel wenden wir der Reihe nach auf u_s, u_r, u_2 an und erhalten so asymptotisch Ausdrücke für den Fall einer vom Ursprung weit entfernten Lichtquelle. Mit den Bezeichnungen

$$J' = \sqrt{\frac{2}{i\pi k_1 r}}\, e^{i k_1 r} \cdot J$$

$$\cos\psi = \frac{k_1}{k_2}\cos\varphi\ ^{1}) \qquad (8)$$

erhalten wir

$$u_s = J'\, e^{-i k_1 (x\cos\varphi + y\sin\varphi)}\left\{1 + 0\left(\frac{1}{\sqrt{r}}\right)\right\}, \qquad (9)$$

$$u_r = J'\,\frac{k_1\sin\varphi - k_2\sin\psi}{k_1\sin\varphi + k_2\sin\psi}\, e^{-i k_1 (x\cos\varphi - y\sin\varphi)}\left\{1 + 0\left(\frac{1}{\sqrt{r}}\right)\right\}, \qquad (10)$$

$$u_2 = J'\,\frac{2k_1\sin\varphi}{k_1\sin\varphi + k_2\sin\psi}\, e^{-i k_2 (x\cos\psi + y\sin\psi)}\left\{1 + 0\left(\frac{1}{\sqrt{r}}\right)\right\}. \qquad (11)$$

[1]) ψ ist ein im allgemeinen komplexer Winkel.

Wenn wir jetzt den Grenzübergang $r \to \infty$ durchführen, und dabei die Intensität der Lichtquelle so steigern, daß J' konstant bleibt, also

$$J = \sqrt{\frac{i\pi k_1 r}{2}}\, e^{-ik_1 r} J'$$

setzen, so erhalten wir unter Einführung des Einfallswinkels

$$\alpha = \frac{\pi}{2} - \varphi$$

und des Brechungswinkels

$$\beta = \frac{\pi}{2} - \psi,$$

zwischen denen nach Gleichung (8) die durch das Snelliussche Brechungsgesetz geforderte Beziehung

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{k_2}{k_1} \tag{12}$$

besteht, als Grenzfall der Gleichungen (9), (10), (11)

$$\left.\begin{aligned} u_e &= J'\, e^{-ik_1(x\sin\alpha + y\cos\alpha)}, \\ u_r &= J'\,\frac{k_1\cos\alpha - k_2\cos\beta}{k_1\cos\alpha + k_2\cos\beta}\, e^{-ik_1(x\sin\alpha - y\cos\alpha)}, \\ u_2 &= J'\,\frac{2k_1\cos\alpha}{k_1\cos\alpha + k_2\cos\beta}\, e^{-ik_2(x\sin\beta + y\cos\beta)}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Aus diesen Gleichungen entnehmen wir, daß im Grenzfalle die einfallende Welle eine ebene Welle ist, deren Fortpflanzungsrichtung mit der positiven x-Achse den Winkel $\frac{3\pi}{2} - \alpha$ einschließt. Die reflektierten bzw. gebrochenen Wellen sind ebenfalls ebene Wellen, deren Fortpflanzungsrichtungen mit der positiven x-Achse bzw. die Winkel $\frac{\pi}{2} + \alpha$, $\frac{3\pi}{2} - \beta$ einschließen[1]). Mit der Aufstellung von Gleichung (12) ist das Snelliussche Brechungsgesetz einwandfrei bewiesen, und zwar ohne Vorwegnahme der Kenntnis der tatsächlich auftretenden Wellenbewegung aus der Erfahrung.

III. „Falsche" Brechungsgesetze.

Man könnte meinen, daß es nicht unbedingt notwendig sei, zur Ableitung des Brechungsgesetzes den in dieser Arbeit eingeschlagenen Weg

[1]) Letzterer ist im allgemeinen komplex. Nur wenn beide Medien in gleichem Maße absorbieren, oder beide vollkommen durchlässig sind, ist β reell.

zu beschreiten, der etwas beschwerlicher als der bisher übliche ist. Um zu zeigen, daß bereits in diesem einfachen Falle (und bei verwickelteren Problemen ähnlichen Charakters erst recht) Vorsicht geboten ist, wollen wir an einigen willkürlich herausgegriffenen Beispielen zeigen, daß durch entsprechende Annahmen für das Verhalten der Lösungen im Unendlichen jedes beliebige Brechungsgesetz „abgeleitet" werden kann[1]).

Entsprechend der Vorstellung von dem Verhalten von ebenen Wellen in nicht absorbierenden Medien, wollen wir durchweg für die einfallende Welle

$$u_e = J\, e^{-i k_1 (x \cos\varphi + y \sin\varphi)}$$

setzen. k_1 und k_2 sind die reellen Wellenzahlen der beiden Medien, ψ der durch Gleichung (8) definierte Winkel

Wenn wir für die reflektierte Welle

$$u_r = J\, e^{-i k_1 (x \cos\varphi - y \sin\varphi)},$$

für die gebrochene

$$u_g = 2 J\, e^{-i k_2 x \cos\psi} \cos(k_2\, y \sin\psi)$$

setzen, so erfüllen u_e, u_r, u_g die Wellengleichung und auch die Grenzbedingungen längs der Trennungsfläche und ergeben folgendes (offenbar falsche) „Brechungsgesetz":

Wenn eine ebene Welle (u_e) auf eine ebene Trennungsfläche zweier Medien auftrifft, so erscheint eine reflektierte Welle (u_r), die bei beliebigem Brechungsexponent und bei beliebiger Einfallsrichtung dieselbe Intensität hat wie die einfallende Welle. Der Reflexionswinkel ist dabei dem Einfallswinkel gleich. Im zweiten Medium wird eine inhomogene Welle (u_g) angeregt, die sich in der Richtung der negativen x-Achse fortpflanzt und in der y-Richtung den Charakter einer stehenden Welle hat.

Es liegt klar auf der Hand, daß diese Lösungen der Wellengleichung nicht denjenigen physikalischen Sachverhalt beschreiben, den man gewöhnlich meint, wenn man von Reflexion und Brechung einer ebenen Welle spricht. Ja, in diesem einfachen Falle ist es sogar sehr leicht, dasjenige optische Problem anzugeben, dessen richtige Lösung durch obenstehenden Ansatz gegeben wird: Dieser Zustand stellt sich dann ein, wenn das Medium II im Unendlichen sozusagen durch einen vollkommen leitenden ebenen Spiegel abgeschlossen ist.

---

[1]) Die Anregung zur Konstruktion von Gegenbeispielen verdanke ich Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer, Breslau, der die Ansicht vertrat, daß durch sie die Notwendigkeit des in dieser Arbeit verwendeten Verfahrens besonders augenfällig wird.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei folgendem Ansatz:

$$u_r = -J e^{-i k_1 (x \cos\varphi - y \sin\varphi)},$$

$$u_g = -2 i J \frac{\operatorname{tg}\varphi}{\operatorname{tg}\psi} e^{-i k_2 x \cos\psi} \sin(k_2 y \sin\psi).$$

Auch

$$u_r = \frac{k_1 \sin\varphi + k_2 \sin\psi}{k_1 \sin\varphi - k_2 \sin\psi} J e^{-i k_1 (x \cos\varphi - y \sin\varphi)},$$

$$u_g = \frac{2 k_1 \sin\varphi}{k_1 \sin\varphi - k_2 \sin\psi} J e^{-i k_2 (x \cos\psi - y \sin\psi)}$$

ist eine korrekte Lösung unseres Problems unter Weglassung der Bedingungen im Unendlichen und liefert das durch Fig. 4 schematisch dargestellte „Brechungsgesetz". Die reflektierte Welle hat zwar diejenige Fortpflanzungsrichtung, die sie haben soll, nur eine falsche Amplitude. Eigentümlich mutet die Wellennormale der gebrochenen Welle an.

Ein anderes merkwürdiges Brechungsgesetz wird auch durch die Lösung

$$u_r = 0$$

$$u_g = J e^{-i k_2 x \cos\psi} \left\{ \cos(k_2 y \sin\psi) - i \frac{\operatorname{tg}\varphi}{\operatorname{tg}\psi} \sin(k_2 y \sin\psi) \right\}$$

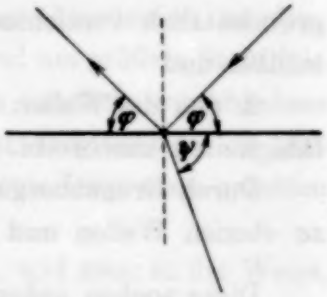


Fig. 4.

geliefert. Eine reflektierte Welle tritt hier überhaupt nicht auf, und in das zweite Medium dringt eine inhomogene Welle von einem ähnlichen Typus ein wie in den ersten beiden Beispielen.

Selbstverständlich könnte man noch beliebig viele ebenso merkwürdige „Brechungsgesetze" ableiten, die ebensowenig Aufschluß über die wirklichen physikalischen Verhältnisse geben, wie die hier angeführten wenigen Beispiele. Indessen dürfte schon aus den hier mitgeteilten Beispielen klar hervorgehen, daß der in der Einleitung skizzierte Vorgang nicht nur die Lösung vieler Randwertaufgaben der Elektrodynamik methodisch befriedigender gestaltet, sondern auch unbedingt erforderlich ist, wenn man zu eindeutigen und physikalisch sinnvollen Aussagen gelangen will.

Zusammenfassung.

Es ist bekannt, daß die Lösungen der Wellengleichung durch die im Endlichen zu erfüllenden Rand-, Übergangs- und Regularitätsbedingungen nicht eindeutig bestimmt sind, daß vielmehr zu diesen Bedingungen noch

weitere hinzutreten müssen, die das Verhalten der Lösung im Unendlichen festlegen. An Hand des einfachsten Problems der Wellenoptik, des Problems der Reflexion und Brechung einer ebenen Welle an einer ebenen Trennungsfläche zweier Medien, wurde gezeigt, daß diese Bedingungen den Verlauf des Strahlungsfeldes auch im *Endlichen wesentlich* beeinflussen. Durch unzweckmäßige Annahmen über das Verhalten der Lösungen im Unendlichen wurde eine Reihe falscher Brechungsgesetze abgeleitet. Diese durch die Unkenntnis der Randbedingungen im Unendlichen verursachte Unsicherheit steigert sich noch bei verwickelteren Problemen, so daß auch bei diesen die allgemein übliche Methode nicht zu sichergestellten Resultaten führt.

Die für die Festlegung der Lösungen erforderlichen Bedingungen im Unendlichen lassen sich einwandfrei formulieren, und es läßt sich die Eindeutigkeit der Lösung nachweisen, wenn man

1. auf die Verwendung von ebenen Wellen als Grundlösungen zunächst grundsätzlich verzichtet und nur im Endlichen gelegene Energiequellen zuläßt, und

2. den die Wellen übertragenden Medien von Null verschiedene Leitfähigkeiten zuschreibt.

Durch Grenzübergänge kann man dann, wenn es notwendig sein sollte, zu ebenen Wellen und nicht-absorbierenden Medien übergehen.

Diese soeben gekennzeichnete Methode der Behandlung von Wellenausbreitungsproblemen stammt von Prof. R. Weyrich und ist bis jetzt in allen Einzelheiten nicht veröffentlicht worden. Die Kenntnis von ihr verdanke ich Seminarvorträgen und mündlichen Mitteilungen von Herrn Prof. Weyrich, der mich auch zur Anwendung der von ihm vorgeschlagenen Methode auf das Problem der Reflexion und Brechung einer ebenen Welle veranlaßt hat. Für die Förderung dieser Arbeit möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Brünn, Mathematisches Seminar der Deutschen Technischen Hochschule, März 1935.

Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. IV.

Von **Manne Siegbahn** und **T. Magnusson** in Upsala.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1935.)

In Fortsetzung unseres früheren Berichts über die Untersuchung der verschiedenen Reihen der Röntgenspektren werden hier die Ergebnisse innerhalb der *L*-Reihe bei den Elementen 27 Co bis 17 Cl besprochen. Besonderes Interesse bietet das Cl-Spektrum, wo in einigen Verbindungen verschobene Linien gefunden wurden. Ferner enthält diese Mitteilung eine Beschreibung der spektrometrischen Apparatur und Angaben betreffend die verwendeten Gitter.

1. Einleitung. Zur Fortführung der Untersuchungen über die Emissionsspektren im ultraweichen Röntgengebiete, von denen wir früher berichtet haben[1]), wurde das technische Verfahren zum Registrieren der Spektren weiter verbessert. Das Vakuumspektrometer ist neu konstruiert worden, um die Justierungen leichter ausführen zu können und um größere Stabilität zu erreichen. Mit dem neuen Modell ist es jetzt möglich, verschiedene Gitteraufstellungen in derselben Vakuumapparatur anzuwenden, so daß man leicht je nach Bedarf mit größerer oder kleinerer Dispersion arbeiten kann.

Auch die Emissionsquelle ist umgebaut worden, und zwar in der Weise, daß zwei hintereinandergestellte Rohre als Funkenkammer bzw. Röntgenrohr dienen. Dadurch ist der Vorteil gewonnen, daß die Zerstäubung der Elektroden der Hochvakuumfunken das Röntgenspektrum nicht verunreinigt, wie früher oft bemerkt wurde. Durch den größeren Abstand der Funken von dem Spalt ist die Verschmutzung des schmalen Spaltes durch die Zerstäubung der Elektroden auch wesentlich unterdrückt worden.

Ebenso wie in unseren früheren Arbeiten haben wir durchwegs zur Festlegung der Wellenlängen der ultraweichen Röntgenspektren an jeder Platte ein optisches Vergleichsspektrum aufgenommen. Im Zusammenharg mit der Untersuchung der Röntgenspektren wurden auch verschiedene Gitter geprüft, welche auf der neuen Gitterteilmaschine geritzt worden sind.

2. Das Spektrometer. Die Anordnung und Konstruktion des Spektrometers schließt sich den früher im hiesigen Institut ausgeführten Typen an. An einer Bodenplatte mit vertikalen Seitenversteifungen (Fig. 1a) aus Elektronmetall sind Spalt, Gitter und Plattenhalter fest montiert. Der Spalt ist so konstruiert, daß er leicht zerlegt und gereinigt werden

[1]) Manne Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **62**, 435, 1930; **87**, 291, 1934; **88**, 559, 1934.

kann (Fig. 3) und nach dem Zusammensetzen wieder genau an dem früheren Platze festgeschraubt werden kann, so daß eine Neujustierung nicht nötig wird. Das Rohr (R), welches an seinem vom Gitter abgewandten Ende den Spalt trägt, hat am anderen Ende einen grob verstellbaren Spalt (Bl 1), der zur Abblendung dient. Demselben Zweck dient

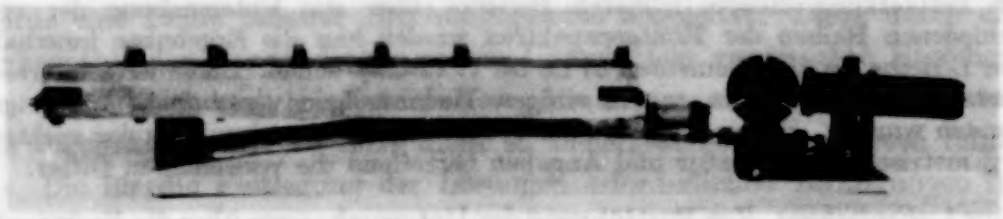


Fig. 1a. Spektrometereinsatz mit Spalt, Gitter und Plattenhalter.

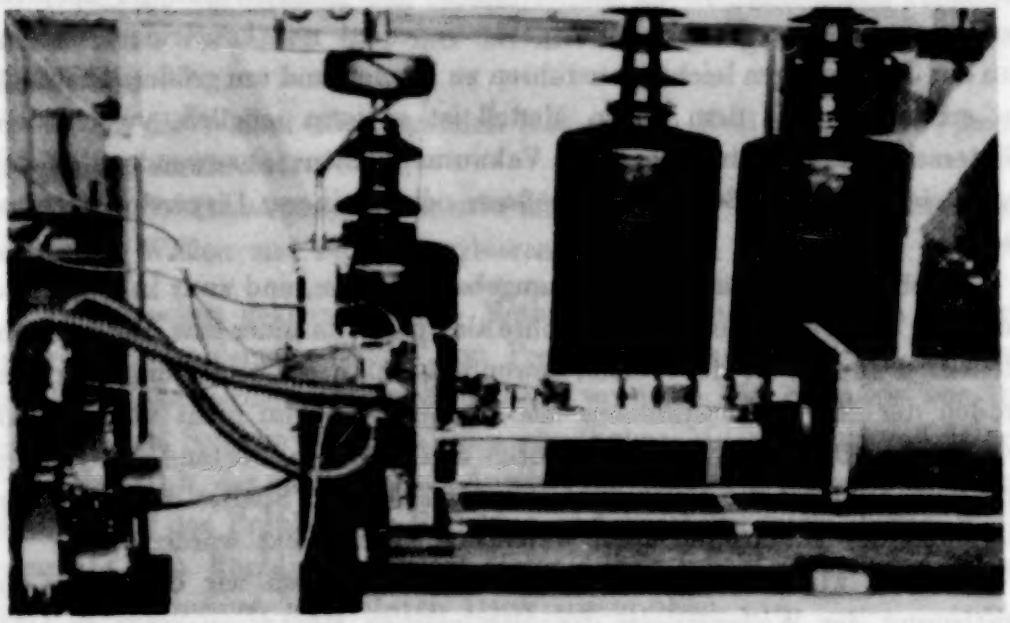


Fig. 1b. Vakuumspektrometer mit Funkenkammer und Röntgenrohr.

auch eine feste Blende in der Mitte des Rohres. Das Spaltrohr hat noch eine Vorrichtung zur Feineinstellung und Festlegung des Spaltes parallel zum Gitterstrich.

Der Gitterhalter hat Justiervorrichtungen, die es gestatten, das Gitter

1. um eine horizontale Achse senkrecht zur Gitterebene zu drehen,
2. um eine horizontale Achse parallel der Tangente zum Gitterspiegel zu drehen,
3. um eine vertikale Achse zu drehen,
4. parallel sich selbst zu verschieben.

Der Plattenhalter ist aus Elektronmetall (Mg + Al) hergestellt. Die zylindrischen Flächen aber, gegen welche die Platten mit ihrer Schichtseite gedrückt werden, sind Messingstreifen, die an den Halter festgeschraubt sind. Der Grund hierfür ist, daß das Elektronmetall nicht so genau geschliffen werden kann wie Messing; nach kurzem Gebrauch zeigten auch die zuerst ganz aus Elektronmetall hergestellten Plattenhalter Unebenheiten an der Zylinderfläche, die an den entwickelten Spektralplatten schwarze Flecken hervorrufen. Der Plattenhalter ruht an zwei Fußplatten, die mikrometrisch verschiebbar sind. Die eine von diesen befindet sich senkrecht unter der Stelle an der zylindrischen Fläche, wohin das Zentralbild fällt. Diese

Fig. 2a. Schematische Zeichnung des Vakuumspektrometers mit Funkenkammer und Röntgenrohr.

wird bei der Justierung zuerst eingestellt. Durch Änderung an der anderen Fußplatte ist es dann möglich, die Zylinderfläche mit dem Rowland-Kreis zur Deckung zu bringen.

Da, wie schon erwähnt, durchwegs Vergleichsspektren auf jeder Platte aufgenommen wurden, hat der Plattenhalter eine Blendenvorrichtung, die die obere oder untere Hälfte abblendet. Das Umschalten geschieht von außen (auch unter Vakuum) mit Hilfe einer elektromagnetischen Auslösung. Die ganze Anordnung nach Fig. 1a ist herausnehmbar und austauschbar. An der festen, vertikalen Wandplatte (Fig. 1b) ist jetzt eine horizontale Bodenplatte befestigt, an der der Einsatz Fig. 1a ruht und befestigt wird. Das Spaltrohr ist dabei in eine Bohrung in der festen Wandplatte eingeschoben, ohne diese jedoch zu berühren. An der äußeren Seite der Wandplatte ist das Röntgenrohr und die Funkenkammer (Fig. 2b) fest angeschraubt.

Es ist noch zu erwähnen, daß der Plattenhalter eine Vorrichtung (*Bl* 3, Fig. 2a) hat, wodurch die direkt gespiegelte Strahlung abgeblendet wird.

3. Röntgenrohr-Funkenkammer. Die Anordnung der beiden Lichtquellen dürfte aus Fig. 1b, 2a und 2b klar sein. Die Antikathode des Röntgenrohres, welche in einem geschliffenen Porzellanisolator montiert ist, kann

mit Hilfe eines Gewindes fein verstellt werden. Die Dichtung zwischen dem kubischen Röhrenkörper und den Wänden geschieht wie an allen übrigen Stellen mit Gummischnüren, die in Rinnen eingelegt sind. Vakuumfette sind in dem Spektrometer durchwegs vermieden, um die sonst leicht auftretenden Kohle-*K*-Linien und andere von den Dichtemitteln herrührende Verunreinigungen auszuschließen. Zwischen den beiden Lichtquellen befindet sich eine Blende, um eine Verunreinigung des Röntgenrohres durch die Zerstäubung der Elektroden der Funkenkammer soweit wie möglich zu unterdrücken.

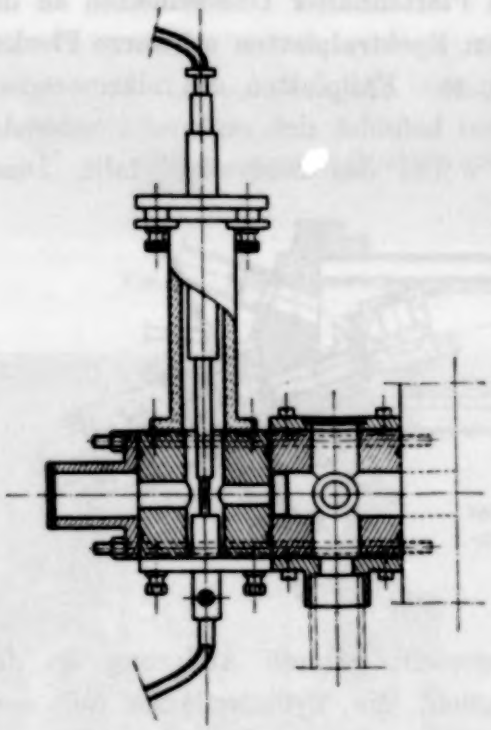


Fig. 2b. Schematische Zeichnung der Funkenkammer und des Röntgenrohres von der Seite gesehen.

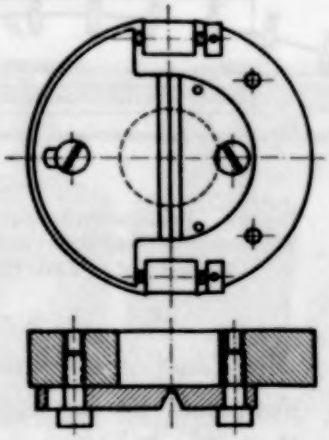


Fig. 3. Zerlegbarer, fein verstellbarer Spalt.

4. Gitter. In einer früheren Mitteilung[1]) ist erwähnt worden, daß im hiesigen Institut für die hier besprochenen Untersuchungen eine neue Teilmaschine gebaut worden ist. Diese Maschine gestattet die Teilung von Gittern bis zu einer Größe von etwa 100 mm, was für die Methode der streifenden Inzidenz mehr als genügend ist.

Die Maschine ist bis jetzt mit Anordnungen ausgerüstet, die Teilungen mit 288, 576 und 1152 Strichen/mm erlauben. Nach abgeschlossener Justierung der Maschine waren die mit ihr geteilten Gitter auch in den höheren Ordnungen praktisch frei von Geistern. Dem Zweck entsprechend sind die Gitter mit außerordentlich leichtem Druck des Diamants geritzt. Um dies zu erreichen, ist die Teilvorrichtung, die als Halter für den Diamanten dient, aus Elektronmetall (spez. Gew. 1,8) hergestellt und mit

[1]) M. Siegbahn, Proc. Phys. Soc. London (A) **45**, 689, 1933.

Sicherung der Stabilität möglichst leicht gebaut. Es wurde durchwegs mit geschliffenen Diamanten gearbeitet. Dank dem leichten Druck gelang es im allgemeinen, ohne Bruch der Diamantspitze eine ganze Teilung durchzuführen, soweit dies aus mikroskopischer Durchmusterung der geteilten Fläche ersichtlich ist. Was die Konstruktion der Teilmaschine betrifft, so sei erwähnt, daß diese aus zwei voneinander getrennten Teilen besteht, die jeder für sich auf besondere Fundamente montiert sind. Die eine dieser Maschinen enthält die Schraube mit Mutter und Teilrad sowie den Tisch für das zu teilende Gitter und ferner die Teilvorrichtung. Der andere Teil ist sozusagen die Arbeitsmaschine, die aber nur dann mit der erstgenannten automatisch gekoppelt wird, wenn und dort, wo eine Bewegung ausgeführt werden soll. Wenn also ein Strich gezogen wird, ist die einzige Verbindung zwischen den beiden Maschinen eine leichte Stahlstange, die dem Diamantenhalter seine Bewegung gibt. Mechanische, besonders periodische Störungen (die ja unter anderem die bekannten Lymangeister verursachen) sind in dieser Weise unterdrückt bzw. ausgeschlossen.

Für unsere Zwecke wurden Gitter teils auf Glas, teils auf Spiegelmetall und teils auf rostfreiem Stahl hergestellt. Auf Grund unserer Versuchsaufnahmen läßt sich nicht sagen, daß das eine oder das andere Material in diesem Wellenlängengebiet das bessere ist. In allen Fällen war es möglich, auch die kürzesten Wellenlängen zu registrieren und gut definierte Linien zu erhalten. Die Glasgitter haben jedenfalls den Vorteil, weniger empfindlich zu sein und leichter gereinigt werden zu können. Im allgemeinen haben wir uns in den hier besprochenen Untersuchungen der Glasgitter bedient, und zwar mit einem Radius von 2 m. Einige Aufnahmen mit diesen Gittern sind in der schon zitierten Arbeit wiedergegeben. Es handelte sich dabei um Glasgitter mit 288 Strichen/mm. In der jetzigen Arbeit wurden hauptsächlich Gitter mit 576 und 1152 Strichen/mm verwandt. In Fig. 4 sind einige Spektrogramme des Al-Funkenspektrums, die im allgemeinen zu Justierzwecken und zur Kontrolle der genauen Justierung des Spektrometers dienten, wiedergegeben. Das oberste Spektrogramm, 60 bis 100 Å, wurde mit einem Spiegelmetallgitter erhalten; Strichzahl 1152 pro mm, geteilte Fläche 35×10 mm^2. Der Spalt war etwa 4 μ breit. Die Hochspannungsfunken wurden mit 65 kV betrieben, die parallelgeschalteten Kondensatoren haben eine Kapazität von 0,3 μF. Die Aufnahme ist mit insgesamt etwa 900 Funken erhalten. Die Vergrößerung bei der Reproduktion ist 2-fach.

Die drei unteren Streifen in Fig. 4, welche das Wellenlängengebiet 100 bis 320 Å wiedergeben, wurden mit einem Glasgitter erhalten. Die Strichzahl bei diesem Gitter ist 576 pro mm; geritzte Fläche 40×10 mm^2.

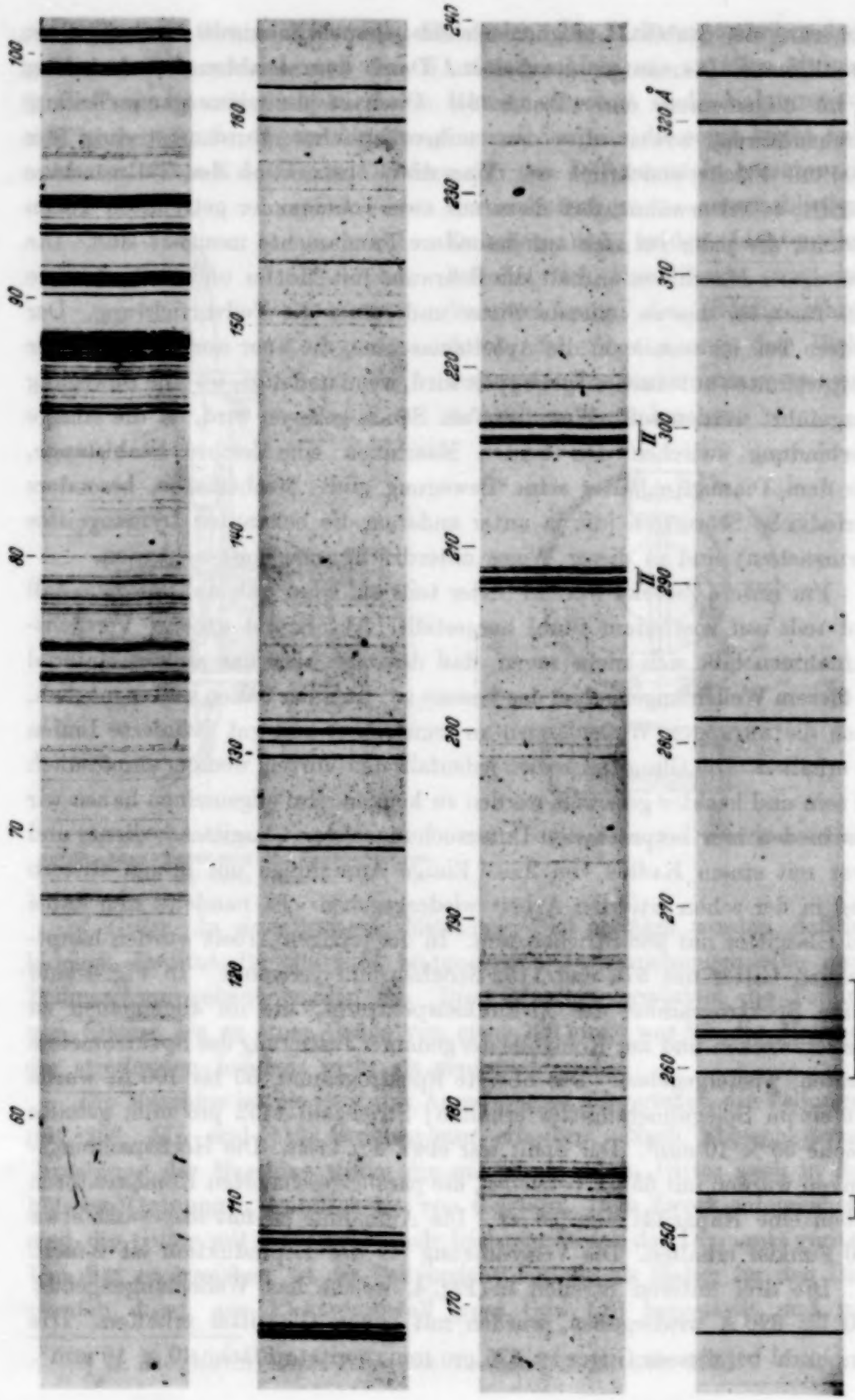


Fig. 4. Aufnahme des Al-Funkenspektrums im Gebiete 60—320 Å. Das Wellenlängengebiet 60—100 Å (oberste Streifen) mit Spiegelmetallgitter, 1152 Str./mm erhalten, Vergrößerung 2 mal; das Gebiet 100—320 Å (die drei unteren Streifen) mit Glasgitter, 576 Str./mm, Vergrößerung 3,5 mal.

Die Spaltbreite war in diesem Falle 2 μ. Die Vergrößerung bei der Reproduktion ist etwa 3,5-fach. Bemerkenswert bei diesem Gitter ist die große Intensität der zweiten Ordnung, wie die Al V-, VI-Multiplette 104 und 108 Å (d. h. bei 208 bzw. 216 Å) zeigen. Die starken Linien (von Al IV herrührend) bei 160 und 162 Å sind in zweiter Ordnung (d. h. bei 320, 324 Å) stark überexponiert.

5. Untersuchungen über die L-Reihe im Gebiete 27 Co *bis* 19 K. Die *L*-Reihe in diesem Gebiete ist schon mehrmals untersucht worden. Bei den Elementen 27 Co bis 23 Va wurde die α-Linie mit Kristall (Fettsäurekristall) gemessen, für die höheren der genannten Elemente wurden noch einige der *l*-, η- und β_1-Linien gefunden. Mit ebenen, geritzten Gittern sind in den letzten Jahren mehrere Untersuchungen der *L*-Reihe dieser Elemente durchgeführt. Die genauesten dieser Messungen, welche alle in der Tabelle 1 wiedergegeben sind, stammen von Witmer und Cork.

Unsere eigenen Untersuchungen der genannten Spektren mittels Konkavgitter beanspruchen im kurzwelligen Gebiete keine höhere Genauigkeit als die zuletzt erwähnten. Da aber unsere Ergebnisse der verschiedenen Reihen vollständiger sind, teilen wir unsere Resultate jetzt mit. Betreffend die Genauigkeit der Messungen ist hier besonders zu berücksichtigen, daß die α- und β-Linien, welche Übergänge der Valenzelektronen darstellen, aller Wahrscheinlichkeit nach eine unsymmetrische und komplizierte Struktur aufweisen. Bei der von uns benutzten Auflösung war es ebenso wie aus dem von früheren Forschern, die mit geritzten Gittern gearbeitet haben, Erreichten jedoch nicht möglich, eine Struktur der Linien zu ersehen. Daß eine solche bei 29 Cu und 28 Ni vorhanden ist, wurde von Thoraeus[1]) mit Kristallgitteraufnahmen gezeigt.

Die Einzelergebnisse für die verschiedenen Elemente sind in den Tabellen 2 bis 10 wiedergegeben. Dabei wurde teils ein Gitter (Glas) mit 288 Strichen/mm, Radius 1800 mm, geteilte Fläche 10×20 mm² benutzt (die entsprechenden Spektralplatten sind mit einem T nebst Nummer bezeichnet), teils noch mit einem zweiten Glasgitter (Platten mit D bezeichnet) mit 576 Strichen/mm, Radius 2000 mm, 10×40 mm² geteilte Fläche.

Bei Mittelwertsbildung der λ-Werte wurde die Genauigkeit der einzelnen Werte geschätzt, und zwar unter Berücksichtigung des Abstandes von den Standardlinien und der Linienintensität. Wie in unseren früheren Arbeiten wurde auf jeder Platte ein Vergleichsspektrum von einem Hochvakuum-

[1]) R. Thoraeus, Phil. Mag. **2**, 1007, 1926.

Tabelle 1. Wellenlängen der *L*-Reihe bei den Elementen 27 Co—19 K nach verschiedenen Messungen.

Eb. G. = mit ebenem Gitter. — Konk. G. = mit konkavem Gitter. — Kristall = siehe M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlung, 2. Aufl., S. 240. — Th. = J. Thibaud, Journ. Opt. Soc. Amer. **17**, 145, 1928. — Hu. = F. L. Hunt, Phys. Rev. **29**, 919, 1927; **30**, 227, 1927. — B. = E. Bäcklin, Dissert. Upsala 1928. — K. = G. Kellström, ZS. f. Phys. **58**, 511, 1929. — Ho. = C. E. Howe, Phys. Rev. **35**, 717, 1930. — W.-C. = R. B. Witmer u. J. M. Cork, Phys. Rev. **42**, 743, 1932 ($OK\alpha = 23{,}644$; $CK\alpha = 44{,}448$). — Pr. = J. A. Prins, ZS. f. Phys. **81**, 507, 1933 (rel. $OK\alpha = 23{,}58$).

	l	η	$L_{III}\,M_{IV,V}$ $\alpha_{1,2}$	β_1	$\beta_{3,4}$	
27 Co	18,20	17,77	15,94	15,62		Kristall
	18,28		15,94			Eb. G. K.
	18,34		15,99	15,64		Eb. G. Ho.
	18,321		15,990	15,690		Eb. G. W.-C.
	18,25	18,0	15,94	15,63		Konk. G. S.-M.
26 Fe	20,12	19,65	17,58	17,22	15,61	Kristall
	20,1	19,6	17,7			Eb. G. Th.
			17,8			Eb. G. Hu.
			17,61			Eb. G. B.
	20,15		17,54			Eb. G. K.
	20,25		17,66	17,29		Eb. G. Ho.
	20,161		17,602	17,281		Eb. G. W.-C.
			17,54	17,23		Eb. G. Pr.
	20,14	19,73	17,56	17,22		Konk. G. S.-M.
25 Mn			19,39	19,04		Kristall
	22,34		19,55	19,17		Eb. G. Ho.
	22,296		19,454	19,136		Eb. G. W.-C.
	22,2 (5)	22,0	19,48	19,15		Konk. G. S.-M.
24 Cr			21,53	21,19		Kristall
	24,73		21,74			Eb. G. K.
			21,73			Eb. G. Ho.
	24,788		21,670	21,279		Eb. G. W.-C.
	24,75	24,3 (4)	21,63	21,26		Konk. G. S.-M.
23 Va			24,2			Kristall
	27,70		24,31			Eb. G. Ho.
	27,78		24,215			Eb. G. W.-C.
	27,77	27,4 (2)	24,42	24,1 (8)		Konk. G. S.-M.
22 Ti	31,33		27,37			Eb. G. K.
			27,48			Eb. G. Ho.
	31,39	30,9 (5)	27,53	27,2		Konk. G. S.-M.
21 Sc	35,71		31,37			Eb. G. K.
	35,5 (6)	35,11	31,44	31,0 (5)		Konk. G. S.-M.
20 Ca	40,90		36,27			Eb. G. K.
	39,63					Eb. G. Ho.
	40,92	40,44	36,31	35,90		Konk. G. S.-M.
19 K	47,75	47,24				Konk. G. S.-M.

funken mitregistriert, und mit seiner Hilfe eine Korrektionstabelle für die zu ermittelnden Wellenlängen berechnet. Die Spektren von 27 Co bis 22 Ti wurden von den Elementen in metallischer Form aufgenommen, bei 26 Fe außerdem mit FeS. Von 21 Sc stand eine Verbindung Sc $[C_6H_4(NO_2)COO]_3$ zur Verfügung. Das Spektrum von 20 Ca wurde mit CaO, Ca_2C und $CaCO_3$

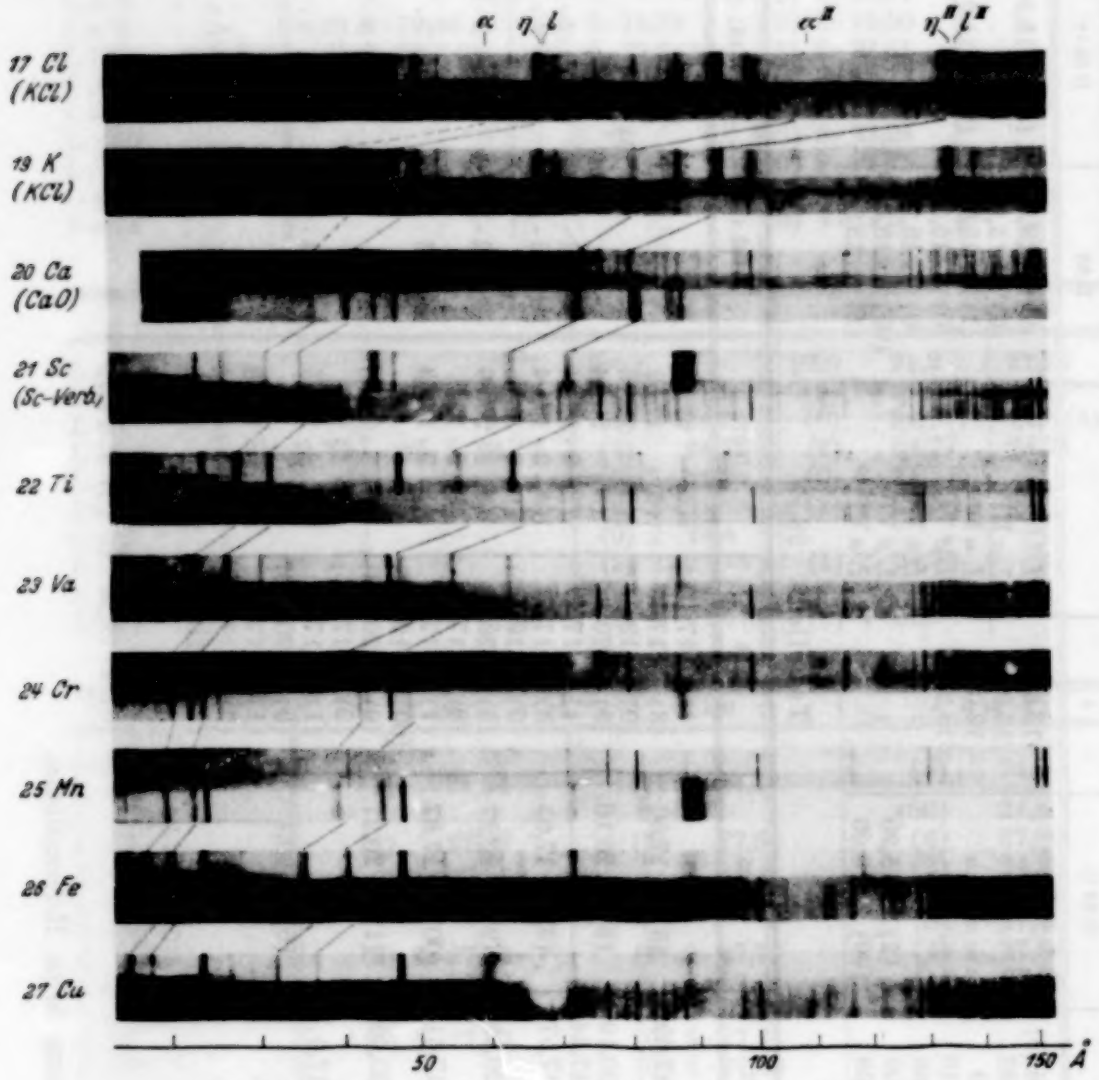


Fig. 5. Aufnahmen der *L*-Reihe bei den Elementen 17 Cl bis 27 Cu.

an der Antikathode aufgenommen. Wie die Meßergebnisse der verschiedenen Platten in Tabelle 9 zeigen, können hier jedoch keine Unterschiede in den Wellenlängen der betreffenden Spektrallinien nachgewiesen werden. Auch bei 19 K wurde eine Mehrzahl verschiedener Verbindungen untersucht, nämlich KCl, KBr und K_2SO_4. Ein Unterschied konnte aber nicht festgestellt werden. Eine Übersicht der Spektren gibt Fig. 5. Bemerkenswert

Tabelle 2. 27 Co.

	D 58	D 59 [1])	λ		D 58	D 59 [1])	λ
$L\beta$ I	(2) 15,6 (5)		15,63	$L l$ II	(2) 2 · 18,30	(1) 2 · 18,26	
$L\alpha$ I	(4) 15,93		15,94	$L\alpha$ III	(0) 3 · 15,93		
$L\eta$ I	(0) 17,9		18,0	$L\alpha$ IV	(1) 4 · 15,95	(0) 4 · 15,9	
$L l$ I	(1) 18,18		18,25	$L\beta$ V	(0) 5 · 15,56		
$L\beta$ II	(1) 2 · 15,68			$L\alpha$ V	(0) 5 · 15,98		
$L\alpha$ II	(3) 2 · 15,99	(2) 2 · 15,90		$L\beta$ VI	(00) 6 · 15,6		
$L\eta$ II	(0) 2 · 17,98	(00) 2 · 18,03		$L\alpha$ VI	(1) 6 · 15,90		

Tabelle 3. 26 Fe.

	T 150	T 165	D 56	D 57	D 133 (Fe S)	D 137 (Fe S)	λ
$L\beta$ I			(1) 17,10	(1) 17,19	(00) 17,2	(00) 17,2 (5)	17,22
$L\alpha$ I	(3) 17,69	(3) 17,60	(3) 17,49	(3) 17,59	(1) 17,56	(1) 17,57	17,56
$L\eta$ I			(0) 19,77	(0) 19,75	(00) 19,7 (5)		19,73
$L l$ I	(3) 20,19	(3) 20,10	(3) 20,11	(3) 20,14	(1) 20,14	(1) 20,07	20,14
$L\beta$ II	(0) 2 · 17,24		(1) 2 · 17,27	(2) 2 · 17,21	(0) 2 · 17,22	(0) 2 · 17,22	
$L\alpha$ II	(3) 2 · 17,57	(3) 2 · 17,65	(3) 2 · 17,57	(4) 2 · 17,54	(2) 2 · 17,56	(2) 2 · 17,52	
$L\eta$ II			(0) 2 · 19,7 (5)	(0) 2 · 19,65			
$L l$ II	(2) 2 · 20,13	(2) 2 · 20,27	(3) 2 · 20,12	(4) 2 · 20,09	(1) 2 · 20,10	(1) 2 · 20,10	
$L\beta$ III			(0) 3 · 17,2	(0) 3 · 17,2			
$L\alpha$ III	(1) 3 · 17,61	(00) 3 · 17,67	(1) 3 · 17,56	(1) 3 · 17,53	(00) 3 · 17,53	(0) 3 · 17,52	
$L\eta$ III			(00) 3 · 19,7 (7)				
$L l$ III	(1) 3 · 20,09	(1) 3 · 20,21	(0) 3 · 20,1 (3)	(0) 3 · 20,09		(00) 3 · 20,1	
$L\beta$ IV			(0) 4 · 17,2 (5)	(0) 4 · 17,2			
$L\alpha$ IV	(1) 4 · 17,6		(1) 4 · 17,55	(1) 4 · 17,53	(0) 4 · 17,54	(1) 4 · 17,53	
$L l$ IV		(0) 4 · 20,1	(0) 4 · 20,1 (3)				
$L\beta$ V, $L\alpha$ V + C K II			(1) 5 · 17,26	(1) 5 · 17,25			
			(2) 5 · 17,57	(1) 5 · 17,54		(0) 5 · 17,5	
$L l$ V			(0) 5 · 20,14	(00) 5 · 20,12			
$L\alpha$ V		(0) 6 · 17,54					
$L\alpha$ VIII		(00) 8 · 17,56					
$L\alpha$ IX			(0) 9 · 17,56	(0) 9 · 17,57			

[1]) In der ersten Ordnung keine Referenzlinien.

Tabelle 4. 25 Mn.

	T 148	T 161	D 49	λ
$L\beta$ I			(1) 19,0 (6)	19,15
$L\alpha$ I	(1) 19,51	(3) 19,36	(3) 19,4 (6)	19,48
$L\eta$ I			(0) 21,9	22,0
Ll I	(1) 22,20	(2) 22,23	(3) 22,3 (1)	22,2 (5)
$L\beta$ II			(2) 2 · 19,17	
$L\alpha$ II	(0) 2 · 19,46	(1) 2 · 19,37	(3) 2 · 19,50	
Ll II + C K I	(0) 2 · 22,2 (5)	(0) 2 · 22,2 (5)	(3) 2 · 22,31	
$L\beta$ III		(00) 3 · 19,1	(00) 3 · 19,15	
$L\alpha$ III		(0) 3 · 19,47	(0) 3 · 19,48	
$L\eta$ III			(00) 3 · 22,01	
Ll III	(0) 3 · 22,3	(0) 3 · 22,27	(00) 3 · 22,25	
$L\beta$ IV			(0) 4 · 19,2	
$L\alpha$ IV			(0) 4 · 19,5	

Tabelle 5. 24 Cr.

	T 143	T 164	D 44	D 81	λ
$L\beta$ I				(00) 21,2	21,26
$L\alpha$ I	(2) 21,69	(2) 21,67	(2) 21,58	(2) 21,64	21,63
$L\eta$ I			(1) 24,24	(0) 24,3 (7)	24,3 (4)
Ll I	(1) 24,72	(1) 24,73	(3) 24,74	(2) 24,77	24,75
$L\beta$ II			(0) 2 · 21,28	(0) 2 · 21,2 (5)	
$L\alpha$ II			(2) 2 · 21,65	(2) 2 · 21,60	
$L\eta$ II			(0) 2 · 24,4		
Ll II			(2) 2 · 24,78	(1) 2 · 24,75	
Ll III		(0) 3 · 24,69	(00) 3 · 24,7		
$L\alpha$ IV		(0) 4 · 21,60	(0) 4 · 21,6 (5)	(0) 4 · 21,57	

Tabelle 6. 23 Va.

	T 147	T 160	D 46
$L\beta$ I			(3) 24,3
$L\alpha$ I	(1) 24,54	(1) 24,47	
$L\eta$ I			(00) 27,4
Ll I	(4) 27,86	(5) 27,84	(4) 27,80
$L\beta$ II		(0) 2 · 24,2	(2) 2 · 24,26
$L\alpha$ II			(2) 2 · 24,53
$L\eta$ II			(0) 2 · 27,45
Ll II	(2) 2 · 27,73	(2) 2 · 27,77	(4) 2 · 27,84
Ll III	(1) 3 · 27,73	(2) 3 · 27,71	(1) 3 · 27,76
Ll IV	(1) 4 · 27,75	(2) 4 · 27,73	
Ll V	(0) 5 · 27,67	(0) 5 · 27,74	
Ll VI		(0) 6 · 27,80	

	D 80	D 133	D 134	λ
$L\beta$ I	(2) 24,3			24,1 (8)
$L\alpha$ I		(0) 24,36	(1) 24,35	24,42
$L\eta$ I	(00) 27,3		(0) 27,27	27,4 (2)
Ll I	(4) 27,77	(1) 27,82	(3) 27,80	27,77
$L\beta$ II	(1) 2 · 24,14	(0) 2 · 24,3	(0) 2 · 24,21	
$L\alpha$ II	(1) 2 · 24,4		(0) 2 · 24,40	
$L\eta$ II	(00) 2 · 27,3 (5)	(0) 2 · 27,37	(00) 2 · 27,48	
Ll II	(4) 2 · 27,74	(1) 2 · 27,76	(1) 2 · 27,78	
Ll III	(0) 3 · 27,71		(0) 3 · 27,79	

Tabelle 7. 22 Ti.

	T 144	T 162	D 45	λ
$L\beta$ I			(1) 27,19	27,2
$L\alpha$ I	(2) 27,59	(3) 27,51	(2) 27,56	27,53
$L\eta$ I			(0) 31,0	30,9 (5)
$L\,l$ I	(4) 31,44	(5) 31,45	(3) 31,37	31,39
Ti ?	(0) 32,7 (5)	(2) 32,9	(00) 32,9	32,9 ?
$L\beta$ II			(0) 2 · 27,2	
$L\alpha$ II	(00) 2 · 27,5		(1) 2 · 27,55	
$L\eta$ II			(0) 2 · 30,9	
$L\,l$ II	(0) 2 · 31,37	(1) 2 · 31,37	(4) 2 · 31,38	
$L\alpha$ III			(0) 3 · 27,43	
$L\,l$ III + O $K\alpha$ IV	(1) 3 · 31,39	(2) 3 · 31,48		
$L\,l$ IV	(00) 4 · 31,38	(1) 4 · 31,21		

Tabelle 8. 21 Sc ($Sc[C_6H_4(NO_2)COO]_3$).

		T 196	D 69	λ
	$L\beta$ I			31,0 (5)
+ N $K\alpha$ I	$L\alpha$ I	(5) 31,45	(2) 31,4 (4)	31,44
	$L\eta$ I	(3) 35,37	(0) 35,13	35,11
	$L\,l$ I		(2) 35,56	35,5 (6)
	$L\beta$ II		(0) 2 · 31,05	
	$L\alpha$ II	(1) 2 · 31,4 (5)	(1) 2 · 31,43	
	$L\eta$ II	(0) 2 · 35,04	(1) 2 · 35,12	
+ O $K\alpha$ III	$L\,l$ II	(1) 2 · 35,53	(4) 2 · 35,67	
	$L\,l$ III	(0) 3 · 35,5		
	$L\alpha$ IV	(0) 4 · 31,5		

ist die Intensitätsänderung in den verschiedenen Reihen, die darin besteht, daß die α- und β-Linien bei den höheren Elementen 27 Co, 26 Fe intensiver sind als die η- und l-Linien; bei 23 Va bis 20 Ca ist dagegen die l-Linie am stärksten; den Übergang vermitteln die Elemente 25 Mn und 24 Cr. Bei 19 K konnten wir die α- und β-Linien nicht mehr finden, was mit dem Aufbau der betreffenden Elektronenschalen der Atome in Übereinstimmung steht. Zwar haben wir bei etwa 41 Å eine schwache Linie gefunden, die aber wahrscheinlich die Ca l ist. Da wir mit Oxydkathoden arbeiten, die Ca enthalten, kommt diese Linie im allgemeinen vor. Mit einer möglichst Ca-armen Oxydkathode war die Linie äußerst schwach im Verhältnis zu den Kaliumlinien.

Die Tabelle 11 gibt die geschätzten, relativen Intensitäten an. Die Intensitätsschätzungen beziehen sich dabei nur auf jedes Element für sich. — Die letzte Spalte gibt ferner die Zahl der Elektronen in der $M_{IV,V}$-Schale der freien Atome. Bekanntlich ist diese Elektronengruppe bei der Emission der $L\alpha$- und β-Linien beteiligt.

Tabelle 9. 20 Ca.

	T 145 Ca O	T 163 Ca O	D 50 Ca O	D 55 Ca O	D 28 Ca_2 C	D 66 $Ca CO_3$	D 67 $Ca CO_3$	λ
$L\beta$ I . .				(0) 35,94	(0) 35,84	(0) 35,9	(0) 35,87	35,90
$L\alpha$ I . .	(4) 36,34	(4) 36,21	(1) 36,24	(1) 36,28	(3) 36,25	(2) 36,34	(2) 36,25	36,31
$L\eta$ I . .	(5) 40,7	(5) 40,7	(2) 40,31	(2) 40,38	(3) 40,44	(2) 40,46	(2) 40,36	40,44
Ll I . .	(5) 41,0		(3) 40,83	(3) 40,86	(5) 40,95	(4) 40,94	(4) 40,89	40,92
$L\beta$ II . .			(1) 2 · 35,9	(1) 2 · 35,92	(2) 2 · 35,9	(1) 2 · 35,90	(3) 2 · 35,92	41,1?
$L\alpha$ II . .	(1) 2 · 36,40	(2) 2 · 36,28	(2) 2 · 36,31	(3) 2 · 36,29	(4) 2 · 36,33	(4) 2 · 36,32	(4) 2 · 36,29	
$L\eta$ II . .	(2) 2 · 40,55	(3) 2 · 40,45	(3) 2 · 40,40	(3) 2 · 40,46	(4) 2 · 40,45	(4) 2 · 40,50	(4) 2 · 40,46	
Ll II . .	(4) 2 · 40,99	(4) 2 · 40,92	(5) 2 · 40,88	(5) 2 · 40,93	(5) 2 · 40,9	(5) 2 · 40,97	(5) 2 · 40,93	
			(0) 2 · 41,1					
$L\alpha$ III .	(00) 3 · 36,33	(1) 3 · 36,32			(0) 3 · 36,33	(0) 3 · 36,3		
$L\eta$ III .	(1) 3 · 40,45	(1) 3 · 40,43						
Ll III . .	(2) 3 · 40,90	(2) 3 · 40,94			(1) 3 · 40,91			
$L\chi$ IV .		(0) 4 · 36,3		(00) 4 · 36,3 (5)	(0) 4 · 36,35			
$L\eta$ IV .	(0) 4 · 40,42	(1) 4 · 40,46	(00) 4 · 40,4	(00) 4 · 40,4	(2) 4 · 40,46		(0) 4 · 40,45	
Ll IV . .	(0) 4 · 40,99	(2) 4 · 40,92	(0) 4 · 40,9	(0) 4 · 40,9 (5)	(2) 4 · 40,92		(1) 4 · 40,91	
					(1) 4 · 41,04		(00) 4 · 41,1	
$L\eta$ V . .		(0) 5 · 40,46			(0) 5 · 40,5			
Ll V . .		(1) 5 · 40,97			(0) 5 · 40,92		(00) 5 · 40,90	
$L\eta$ VI .		(00) 6 · 40,45						
Ll VI . .		(0) 6 · 40,93						

Tabelle 10. 19 K.

	T 167 K Cl	T 178 K Cl	T 180 K_2SO_4	T 61 K Br	D 52 K Cl	D 87 $KClO_3$	D 88 K Cl	λ
								46,8
$L\eta$ I . . .	(5) 47,5	(5) 47,7	(5) 47,4	(5) 47,7	(4) 47,22	(3) 47,18	(3) 47,14	47,24 [1]
Ll I . . .					(4) 47,74	(4) 47,71	(4) 47,75	47,75
K? . . .	(4) 50,1	(4) 50,25	(3) 50,12	(2) 50,26	(0) 50,25	(1) 50,2 (5)	(0) 50,3	50,25
					(0) 2 · 46,7	(00) 2 · 46,7	(0) 2 · 46,7	
$L\eta$ II . .	(3) 2 · 47,25	(3) 2 · 47,27	(1) 2 · 47,23		(3) 2 · 47,25	(4) 2 · 47,22	(4) 2 · 47,28	
Ll II . . .	(4) 2 · 47,75	(4) 2 · 47,76	(2) 2 · 47,73		(5) 2 · 47,76	(5) 2 · 47,71	(5) 2 · 47,79	
	(1) 2 · 50,3	(1) 2 · 50,29			(1) 2 · 50,13	(0) 2 · 50,12	(1) 2 · 50,3	
					(1) 2 · 50,44	(0) 2 · 50,34		
		(1) 3 · 46,70	(0) 3 · 46,79					
$L\eta$ III . .	(2) 3 · 47,22	(2) 3 · 47,19	(1) 3 · 47,25	(2) 3 · 47,25	(0) 3 · 47,2			
Ll III . .	(3) 3 · 47,74	(3) 3 · 47,73	(1) 3 · 47,77	(4) 3 · 47,70	(0) 3 · 47,8			
	(0) 3 · 50,3	(0) 3 · 50,4						
		(0) 4 · 46,86				(00) 4 · 46,7		
$L\eta$ IV . .	(1) 4 · 47,24	(2) 4 · 47,24	(0) 4 · 47,28	(0) 4 · 47,24	(1) 4 · 47,24	(2) 4 · 47,21	(0) 4 · 47,26	
Ll IV . .	(2) 4 · 47,72	(3) 4 · 47,74	(0) 4 · 47,78	(1) 4 · 47,76	(2) 4 · 47,75	(3) 4 · 47,73	(1) 4 · 47,76	
	(0) 4 · 50,2	(0) 4 · 50,2						
		(00) 5 · 46,93		(00) 5 · 46,95				
$L\eta$ V . . .	(1) 5 · 47,22	(1) 5 · 47,21		(1) 5 · 47,21	(0) 5 · 47,26	(0) 5 · 47,2		
Ll V . . .	(2) 5 · 47,74	(2) 5 · 47,72		(2) 5 · 47,75	(1) 5 · 47,75	(0) 5 · 47,75	(0) 5 · 47,75	
		(00) 6 · 46,7		(00) 6 · 46,8				
$L\eta$ VI . .	(0) 6 · 47,26	(1) 6 · 47,25		(0) 6 · 47,21				
Ll VI . .	(1) 6 · 47,74	(1) 6 · 47,74		(1) 6 · 47,73				
	(00) 6 · 50,1							
$L\eta$ VII . .	(00) 7 · 47,30	(0) 7 · 47,25						
Ll VII . .	(0) 7 · 47,74	(0) 7 · 47,80						
$L\eta$ VIII . .		(0) 8 · 47,25						
Ll VIII . .		(0) 8 · 47,73						

[1]) In niedrigen Ordnungen Störung durch Überlagerung der O-K-Linie vielleicht vorhanden.

Tabelle 11. Relative Intensitäten der L-Linien.

	β	α	η	l	$M_{IV,V}$
27 Co	2	4	1	3	7
26 Fe	3	5	1	4	6
25 Mn	3	4	1	4	5
24 Cr	1	3	1	3	5
23 Va	2	2	1	5	3
22 Ti	1	2	1	5	2
21 Sc	0	2	1	5	1
20 Ca	1	2	3	5	—
19 K	—	—	4	5	—
18 A	—	—	—	—	—
17 Cl	—	—	4	5	—

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Wellenlängenmessungen sowie die zugehörigen Werte von ν/R und $\sqrt{\nu/R}$ ist in Tabelle 12 gegeben.

6. Die L-Reihe von 17 Cl. Schon in unserer früheren Mitteilung (l. c.) haben wir einige Ergebnisse betreffend das Cl-Spektrum erwähnt. Dies Element wurde jetzt einer eingehenderen Untersuchung unterworfen, da es viele interessante Erscheinungen aufwies. Es zeigte sich nämlich, daß das l-η-Dublett, das bei diesem Element aus ungewöhnlich scharfen Linien besteht (totale Breite am Fuß 0,60 Å, d. h. Halbweite $< 0{,}15$ Å oder $< 0{,}45$ Volt), in gewissen Verbindungen des Chlors verdoppelt auftritt. In fünffacher Vergrößerung der Spektrogramme ist dies in Fig. 6 zu sehen. Während bei CsCl das Dublett, wie ersichtlich, allein auftritt, zeigt sich bei KCl neben diesem Dublett ein gegen kürzere Wellenlängen verschobenes Dublett. Der Dublettabstand bei diesem verschobenen Dublett

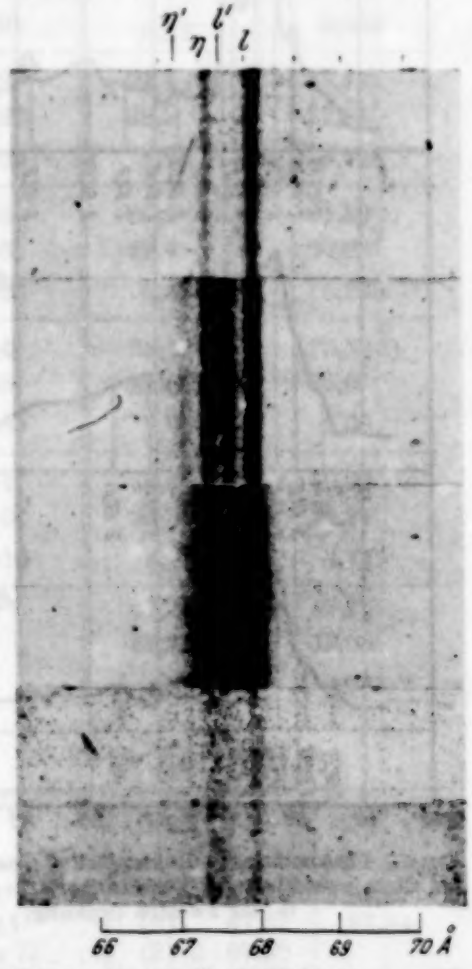


Fig. 6. Das l-η-Dublett bei Cl in verschiedenen Verbindungen; Aufnahmen in der zweiten Ordnung.

ist genau derselbe wie bei dem normalen l-η-Dublett, so daß eine andere Deutung dieser Linien als der Übergang $M_{\mathrm{I}} L_{\mathrm{II,\,III}}$ ausgeschlossen erscheint. Aller Wahrscheinlichkeit nach hat man hier mit einer Verdoppelung des M_{I}-Niveaus zu rechnen.

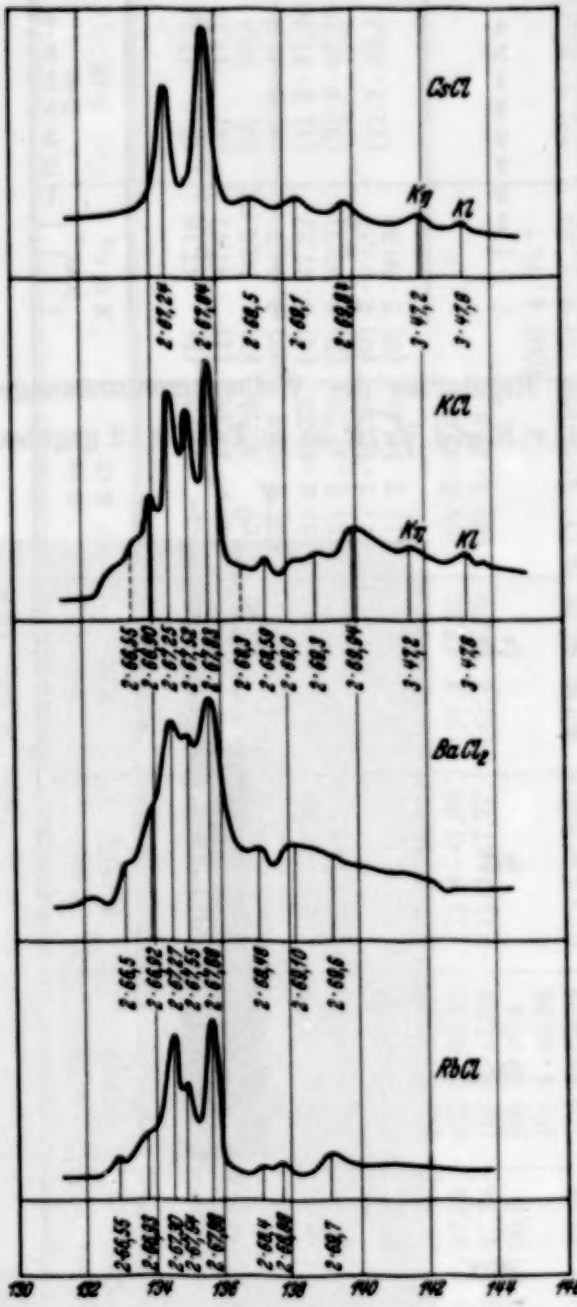


Fig. 7. Photometrische Registrierung des l-η-Dubletts bei Cl in verschiedenen Verbindungen nach Aufnahme in der zweiten Ordnung.

Aus Fig. 6 ist ferner zu sehen, daß mit $BaCl_2$ an der Antikathode die Linien zwar mehr diffus sind, aber doch die beiden Dublette an derselben Stelle wie bei KCl auftreten. Auch RbCl, wo die Aufnahmen jedoch nicht so gut sind, zeigt die zwei Dublette. Die Übereinstimmung in der Lage der Linien ist aus den Photometerkurven in Fig. 7 zu ersehen. Sämtliche reproduzierten Aufnahmen und photometrische Registrierungen beziehen sich auf die zweite Ordnung. Es sei erwähnt, daß das hier benutzte Gitter eine verhältnismäßig starke zweite Ordnung gibt. Die Verschiebung des $\eta' l'$-Dubletts gegenüber ηl beträgt etwa 0,8 e-Volt. Neben diesen vier Linien sind noch im selben Wellenlängengebiet Linien gefunden, deren Zugehörigkeit zu Cl wahrscheinlich, wenn auch nicht sichergestellt ist. Auf der Fig. 6 sowie 7 sind diese Linien ersichtlich, am besten in der KCl-Aufnahme.

Tabelle 12. Zusammenstellung der Ergebnisse bei 27 Co — 19 K.

		β_1	$\alpha_{1,2}$	η	l
27 Co	λ	15,63	15,94	18,0	18,25
	ν/R	58,28	57,17	50,7	49,93
	$\sqrt{\nu/R}$	7,634	7,561	7,12	7,066
26 Fe	λ	17,22	17,56	19,73	20,14
	ν/R	52,92	51,89	46,19	45,25
	$\sqrt{\nu/R}$	7,275	7,203	6,796	6,727
25 Mn	λ	19,15	19,48	22,0	22,2 (5)
	ν/R	47,59	46,78	41,4	41,0
	$\sqrt{\nu/R}$	6,899	6,840	6,44	6,40
24 Cr	λ	21,26	21,63	24,3 (4)	24,75
	ν/R	42,86	42,13	37,4	36,82
	$\sqrt{\nu/R}$	6,547	6,491	6,12	6,068
23 Va	λ	24,1 (8)	24,42	27,4 (2)	27,77
	ν/R	37,7	37,32	33,2	32,81
	$\sqrt{\nu/R}$	6,14	6,109	5,76	5,728
22 Ti	λ	27,2	27,53	30,9 (5)	31,39
	ν/R	33,5	33,10	29,4	29,03
	$\sqrt{\nu/R}$	5,79	5,753	5,43	5,388
21 Sc	λ	31,0 (5)	31,44	35,11	35,5 (6)
	ν/R	29,3	28,98	25,94	25,6
	$\sqrt{\nu/R}$	5,42	5,383	5,093	5,06
20 Ca	λ	35,90	36,31	40,44	40,92
	ν/R	25,38	25,10	22,53	22,27
	$\sqrt{\nu/R}$	5,038	5,010	4,747	4,719
19 K	λ			47,24	47,75
	ν/R			19,29	19,08
	$\sqrt{\nu/R}$			4,392	4,368

Tabelle 13. 17 Cl.

	T 169 Na Cl	λ
$L\eta$ I . .	(4) 67,28	67,30
Ll I . .	(4) 67,82	67,88
$L\eta$ II . .	(1) 2 · 67,31	
Ll II . .	(2) 2 · 67,93	
$L\eta$ III .	(00) 3 · 67,3	
Ll III . .	(0) 3 · 67,88	

Tabelle 14. 17 Cl.

	T 170 $AlCl_3$	λ
$L\eta$ I . .	(2) 67,14	67,27
Ll I . .	(3) 67,81	67,84
$L\eta$ II . .	(2) 2 · 67,28	
Ll II . .	(2) 2 · 67,85	
$L\eta$ III .	(00) 3 · 67,4	
Ll III . .	(0) 3 · 67,87	

Tabelle 15. 17 Cl.

	T 167 K Cl	T 178 K Cl	D 52 K Cl	D 88 K Cl	D 87 K Cl O_3	λ
			(00) 66,48		(1) 66,68	66,55
			(0) 66,87			66,90
$L\eta$ I . .			(3) 67,21	(3) 67,23	(4) 67,17	67,25
	(5) 67,4	(5) 67,4	(1) 67,51			67,52
Ll I . . .			(3) 67,82	(3) 67,81	(4) 67,71	67,83
						68,3
			(0) 68,5 (5)			68,59
		(1) 68,82				
			(0) 69,2	(0) 69,26		69,2 (1)
	(3) 69,91	(4) 69,97	(1) 69,93	(0) 69,9 (4)	(1) 69,87	69,94
+ C K III	(1) 2·66,51	(1) 2·66,43	(0) 2·66,70	(00) 2·66,5 (3)	(0) 2·66,6	
	(1) 2·66,86	(1) 2·66,80	(1) 2·66,94	(1) 2·66,92	(1) 2·66,89	
$L\eta$ II . .	(3) 2·67,20	(5) 2·67,30	(4) 2·67,28	(3) 2·67,28	(5) 2·67,21	
	(2) 2·67,46		(3) 2·67,55	(2) 2·67,58	(3) 2 67,45	
Ll II . .	(4) 2·67,82	(5) 2·67,78	(5) 2·67,86	(4) 2·67,86	(5) 2·67,80	
			(00) 2·68,29	(00) 2·68,25		
	(0) 2·68,58	(1) 2·68,59	(1) 2·68,67	(0) 2·68,6	(0) 2·68,52	
	(0) 2·69,22	(1) 2·69,13	(00) 2·69,0	(0) 2·69,1	(00) 2·69,0	
			(0) 2·69,3 (5)	(00) 2·69,4	(00) 2·69,3	
	(1) 2·69,92	(2) 2·70,05	(1) 2·69,95	(0) 2·69,9 (5)	(0) 2·69,8	
		(00) 3·66,57				
	(0) 3·66,94	(0) 3·66,91	(00) 3·66,9		(00) 3·66,9	
$L\eta$ III . .	(2) 3·67,26	(3) 3·67,26	(0) 3·67,25		(00) 3·67,27	
	(1) 3·67,53	(2) 3·67,51	(0) 3·67,56		(0) 3·67,47	
Ll III . .	(2) 3·67,85	(4) 3·67,84	(1) 3·67,85		(1) 3·67,81	
	(0) 3·68,37	(0) 3·68,40				
	(00) 3·68,6	(0) 3·68,61				
	(0) 3·69,26	(0) 3·69,1				
	(0) 3·70,02	(1) 3·69,89				
		(0) 4·66,61				
	(0) 4·66,78	(0) 4·66,89	(0) 4·66,94	(00) 4·67,0		
$L\eta$ IV . .	(1) 4·67,27	(2) 4·67,23	(1) 4·67,27	(0) 4·67,3	(1) 4·67,21	
	(0) 4·67,54	(1) 4·67,53	(1) 4·67,53	(00) 4·67,6	(0) 4·67,50	
Ll IV . .	(1) 4·67,86	(2) 4·67,83	(2) 4·67,86	(0) 4·67,9	(1) 4·67,13	
		(00) 5·66,40				
		(0) 5·66,92				
$L\eta$ V . .	(1) 5·67,25	(2) 5·67,26				
	(1) 5·67,52	(1) 5·67,53				
Ll V . .	(2) 5·67,85	(3) 5·67,86				
		(0) 6·66,97				
$L\eta$ VI . .		(2) 6·67,27				
		(1) 6·67,54				
Ll VI . .		(3) 6·67,86				
		(0) 6·69,35				
		(0) 6·69,97				

Tabelle 16. 17 Cl.

	T 60 Rb Cl	T 177 Rb Cl	D 92 Rb Cl	D 98 Rb Cl	λ
			(00) 66,61		66,5(5)
			(00) 67,0		66,93
$L\eta$ I . .	(4) 67,8	(5) 67,6	(2) 67,39	(4) 67,28	67,30
Ll I . .			(2) 67,89	(3) 67,85	67,54 / 67,88
					68,4?
	(0) 68,95	(1) 68,84	(00) 68,9		68,88
			(00) 69,4	(0) 69,4	69,4
	(1) 70,01	(3) 69,66	(00) 69,7		69,7
+ CK III		(1) 2 · 66,49		(00) 2 · 66,5	
		(0) 2 · 66,84		(1) 2 · 66,92	
$L\eta$ II . .	(2) 2 · 67,22	(3) 2 · 67,38	(2) 2 · 67,33	(4) 2 · 67,25	
			(1) 2 · 67,59	(3) 2 · 67,49	
Ll II . .	(1) 2 · 67,74	(3) 2 · 67,93	(3) 2 · 67,93	(5) 2 · 67,85	
		(0) 2 · 68,42	(00) 2 · 68,6(5)		
	(00) 2 · 68,68	(0) 2 · 68,96	(00) 2 · 68,9	(0) 2 · 68,9	
	(0) 2 · 69,84	(1) 2 · 69,60	(00) 2 · 69,46	(0) 2 · 69,6	
			(00) 2 · 69,72		
		(0) 3 · 66,61			
		(1) 3 · 66,96		(00) 3 · 66,95	
$L\eta$ III .	(1) 3 · 67,34	(1) 3 · 67,28		(0) 3 · 67,25	
		(1) 3 · 67,52		(00) 3 · 67,53	
Ll III .	(2) 3 · 67,87	(2) 3 · 67,91		(1) 3 · 67,90	
				(00) 3 · 68,1	
$L\eta$ IV .		(0) 4 · 67,31		(1) 4 · 67,32	
		(00) 4 · 67,58		(1) 4 · 67,53	
Ll IV . .		(0) 4 · 67,89		(2) 4 · 67,91	
		(00) 4 · 68,37			
$L\eta$ V . .		(0) 5 · 67,30			
		(0) 5 · 67,57			
Ll V . .		(1) 5 · 67,91			
$L\eta$ VI .	(0) 6 · 67,26	(0) 6 · 67,28			
		(00) 6 · 67,5			
Ll VI . .	(0) 6 · 67,85	(1) 6 · 67,91			

Tabelle 17. 17 Cl.

	T 112 Cs Cl	D 90 Cs Cl	D 99 Cs Cl	D 105 Cs Cl	λ
	(2) 66,9				
$L\eta$ I . .		(2) 67,28			67,24
Ll I . .	(4) 67,5				
		(4) 67,85			67,84
		(00) 68,6			68,5
	(0) 69,1				69,1
$L\eta$ II . .	(2) 2 · 67,27	(3) 2 · 67,27	(4) 2 · 67,17	(4) 2 · 67,22	
Ll II . .	(3) 2 · 67,87	(5) 2 · 67,90	(5) 2 · 67,78	(5) 2 · 67,80	
			(0) 2 · 68,45	(0) 2 · 68,46	
			(0) 2 · 69,1(5)	(00) 2 · 69,1	
			(00) 2 · 69,8		

Tabelle 17. 17 Cl (Fortsetzung).

	T 112 Cs Cl	D 90 Cs Cl	D 99 Cs Cl	D 105 Cs Cl	λ
$L\eta$ III .	(2) 3 · 67,21		(0) 3 · 67,20	(00) 3 · 67,22	
Ll III . .	(3) 3 · 67,81		(0) 3 · 67,82	(0) 3 · 67,82	
$L\eta$ IV .	(1) 4 · 67,24	(00) 4 · 67,3	(1) 4 · 67,20	(0) 4 · 67,23	
Ll IV . .	(1) 4 · 67,81	(0) 4 · 67,9	(2) 4 · 67,82	(1) 4 · 67,81	
$L\eta$ V . .	(1) 5 · 67,23				
Ll V . .	(2) 5 · 67,83				
$L\eta$ VI .	(1) 6 · 67,24				
Ll VI . .	(2) 6 · 67,84				
$L\eta$ VII .	(0) 7 · 67,29				
Ll VII .	(1) 7 · 67,94				

Die Werte der ersten Ordnung für die Platten D 99 und D 105 sind nicht mitgenommen, da sie mangels nahegelegener Referenzlinien unsicher sind.

Tabelle 18. 17 Cl.

	T 179 $BaCl_2$	D 86 $BaCl_2$	D 100 $BaCl_2$	λ
				66,5
				66,92
$L\eta$ I . . .	(5) 67,5	(5) 67,27	(4) 67,15	67,27
				67,55
Ll I . . .		(5) 67,83	(4) 67,74	67,88
		(0) 68,54	(00) 68,33	68,48
	(3) 69,19	(00) 69,08	(0) 69,1	69,10
				69,6
	(0) 2 · 66,45		(00) 2 · 66,5 (5)	
	(00) 2 · 66,88	(0) 2 · 66,97	(0) 2 · 66,93	
$L\eta$ II . .	(4) 2 · 67,28	(4) 2 · 67,29	(3) 2 · 67,23	
		(2) 2 · 67,56	(2) 2 · 67,53	
Ll II . .	(4) 2 · 67,85	(5) 2 · 67,89	(5) 2 · 67,84	
	(0) 2 · 68,51	(0) 2 · 68,5	(0) 2 · 68,47	
		(00) 2 · 69,0 (5)	(00) 2 · 69,0	
	(1) 2 · 69,6	(00) 2 · 69,6	(00) 2 · 69,5	
	(0) 3 · 66,8			
$L\eta$ III . .	(2) 3 · 67,27	(0) 3 · 67,24		
	(0) 3 · 67,53	(0) 3 · 67,58		
Ll III . .	(3) 3 · 67,87	(0) 3 · 67,89		
	(0) 3 · 68,5			
		(00) 4 · 67,0		
$L\eta$ IV . .	(1) 4 · 67,31	(1) 4 · 67,30	(0) 4 · 67,27	
	(00) 4 · 67,6	(0) 4 · 67,58	(00) 4 · 67,52	
Ll IV . .	(1) 4 · 67,93	(1) 4 · 67,91	(0) 4 · 67,87	
$L\eta$ V . .	(1) 5 · 67,27			
	(0) 5 · 67,52			
Ll V . .	(2) 5 · 67,89			
$L\eta$ VI . .	(0) 6 · 67,25			
	(00) 6 · 67,6			
Ll VI . .	(1) 6 · 67,89			
$L\eta$ VII .	(0) 7 · 67,3			
	(00) 7 · 67,5			
Ll VII . .	(0) 7 · 67,86			

In den Tabellen 13 bis 18 geben wir eine Zusammenstellung der Meßergebnisse an NaCl, $AlCl_3$, KCl, RbCl, CsCl und $BaCl_2$. Eine Zusammenfassung der für die verschiedenen Verbindungen erhaltenen Wellenlängenwerte findet sich in Tabelle 19. Da die Werte in jeder Horizontalreihe innerhalb der Meßgenauigkeit miteinander übereinstimmen, haben wir für jede Reihe einen gewogenen Mittelwert als wahrscheinlichsten Wert der betreffenden Wellenlänge genommen und in der Tabelle 20 nebst den Werten von ν/R und $\sqrt{\nu/R}$ als Endergebnis zusammengestellt.

Für die Niveauwerte bei Cl können wir jetzt aus den Meßergebnissen folgendes herausholen: Das M_{I}-Niveau läßt sich aus den Beziehungen:

$$M_{\mathrm{I}} = K\,\mathrm{abs} - [K\alpha_1 + Ll],$$
$$= K\,\mathrm{abs} - [K\alpha_2 + L\eta]$$

ermitteln. Für KCl und CsCl ist die K-Absorptionsgrenze[1])

$$\nu/R = 207{,}91.$$

Mit den jetzt gefundenen Werten von Ll und $L\eta$ bzw. Ll' und $L\eta'$ erhält man dann

$$M_{\mathrm{I}} = 1{,}31,$$
$$M_{\mathrm{I}}' = 1{,}25.$$

Hierbei ist zu bemerken, daß die in der Röntgenspektroskopie durchwegs angegebenen Werte von ν/R aus den λ-Werten der *Kristallskale* berechnet sind. Die in vorliegender Arbeit gegebenen Wellenlängen sind dagegen in *Ångström-Einheiten* erhalten. Entsprechend sind die in den hier mitgeteilten Tabellen aufgeführten Werte von ν/R auf die letzterwähnte Skale bezogen. Um von den hier gegebenen Werten von ν/R zu den entsprechenden auf die Kristallskale bezogenen Werten überzugehen, hat man diese mit einem Faktor zu multiplizieren, als welchen wir vorläufig 1,00206 angesetzt haben. Die eben angegebenen Werte von M_{I} und M_{I}' sind in dieser Weise erhalten und sind also mit den in der Röntgenliteratur allgemein verwendeten Niveauwerten vergleichbar. Unterläßt man diese Korrektion, so würde man für M_{I} 1,34 und für M_{I}' 1,28 erhalten. Hieraus ist ersichtlich, daß die Korrektion hier mehr von prinzipieller als praktischer Bedeutung ist. Bei den höheren Elementen dagegen, z. B. in der Tabelle 12, wird die Korrektion aber doch bemerkbar.

Für das Doppelniveau $M_{\mathrm{II,III}}$ von Cl ergibt sich mit früher bekannten Werten für $K\beta_{1x} = M_{\mathrm{II,III}} \to K$ bei CsCl

$$M_{\mathrm{II,III}} = 0{,}49,$$

[1]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., S. 280.

während bei KCl, wo die β-Linie doppelt ist, zwei Werte erhalten werden:

$$M_{II,\,III} = 0{,}53 \quad \text{bzw.} \quad M_{II,\,III} = 0{,}49.$$

Tabelle 19. 17 Cl. Zusammenstellung der Wellenlängen der verschiedenen Cl-Verbindungen.

	Na Cl	Al Cl_3	K Cl	Rb Cl	Cs Cl	Ba Cl_2
II = C K III			66,55	66,5 (5)		66,5
η'			66,90	66,93		66,92
η	67,30	67,27	67,25	67,30	67,24	67,27
l'			67,52	67,54		67,55
l	67,88	67,84	67,83	67,88	67,84	67,88
			68,3	68,4 ?	68,5	68,48
			68,59	68,88	69,1	69,10
			69,2 (1)	69,4		
			69,94	69,7		69,6

Tabelle 20. Mittelwerte der Ergebnisse bei 17 Cl.

Linie	Relative Intensität	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
	0	66,55	13,69	3,700
η'	0—1 [1])	66,91	13,619	3,690
η	4	67,25	13,550	3,681
l'	1—2 [1])	67,53	13,494	3,673
l	5	67,84	13,433	3,665
	0	68,4	13,32	3,65
	0 [2])	69,1	13,19	3,63
	1 [3])	69,8	13,06	3,61

Tabelle 21. Wellenlängenwerte in Å des benutzten Vergleichsspektrum. Vgl. B. Edlén, Diss., Nova Acta Reg. Soc. Scient. Ups. 1934.

33,734 C VI	115,822 O VI	207,794 O V
34,977 C V	128,126 2 · Be IV	220,352 O V
40.27 C V	135,523 O V	222,791 C IV
64,063 Be IV	150,10 [4]) O VI	231,644 2 · O VI
67,468 2 · C VI	151,850 2 · Be IV	244,907 C IV
69,954 2 · C V	172,168 O V	279,633 O IV
75,925 Be IV	176,616 2 · Be III	279,937 O IV
80,54 2 · C V	185,747 O V	300,20 [4]) 2 · O VI
88,308 Be III	200,508 2 · Be III	344,336 2 · O V
100,254 Be III		

[1]) Gefunden bei KCl, RbCl, $BaCl_2$, nicht bei CsCl. — [2]) Möglicherweise eine Doppellinie. — [3]) Ziemlich breite Linie. — [4]) Ein enges Dublett, das bei der benutzten Spaltbreite nicht aufgelöst ist.

Daß das $\eta - l$-Dublett von Cl gut in die extrapolierte Moseley-Kurve der $\eta - l$-Reihen hineinpaßt, zeigt Fig. 8. Bei dem nächsten Element, 16 S, findet sich, wie in unserer früher zitierten Arbeit gezeigt worden ist (siehe S. 307 und die Fig. 5, S. 306), ein feines Dublett, das äußerlich diesem $\eta - l$-Dublett ähnelt und dort als $\eta - l$ angegeben wurde. Diese Deutung ist aber zweifelhaft, denn dies Dublett fällt ganz außerhalb der Verlängerung der noch bei 17 Cl gut passenden Moseley-Kurve. Dagegen fällt die starke und breite Linie bei 83,5 Å (siehe l. c., S. 307) gerade auf die Moseley-Kurve von $l\eta$. Auch bei 15 P ist eine starke Linie vorhanden, 104,5 Å (l. c., S. 308), die in die weitere Verlängerung der Moseley-Kurve von $l\eta$ hineinpaßt. Wir bemerken jedoch, daß die Röntgenspektren von Cl, S und P in diesem Gebiete nicht den sonst üblichen, regelmäßigen Charakter aufweisen, sondern starke individuelle Eigenschaften zeigen.

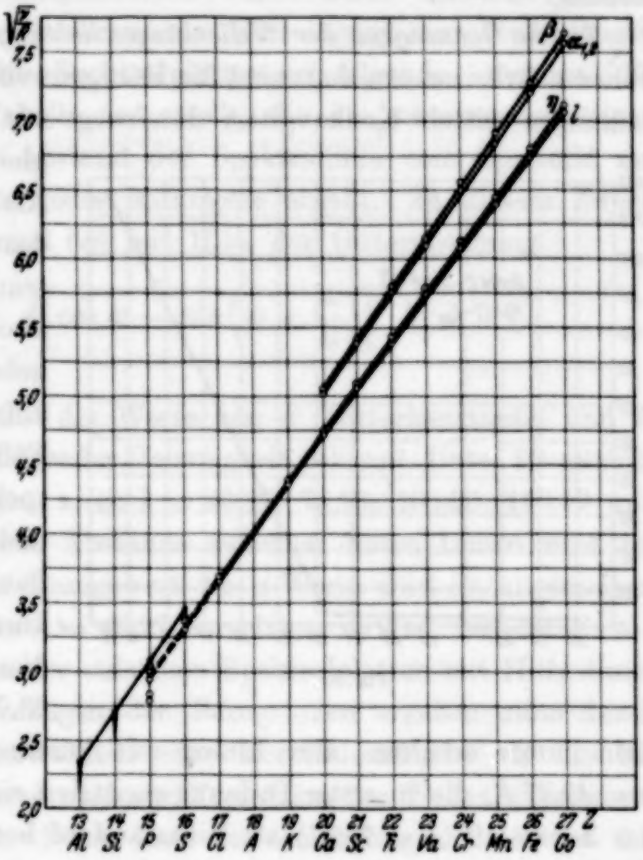


Fig. 8. Moseley-Kurven der L-Linien.

Die Zusammengehörigkeit der eben erwähnten Linien wird jedenfalls durch Zeichnen von Idei-Kurven der betreffenden Linien gestützt. Wenn man nach Idei die Differenz zwischen den $\sqrt{\nu/R}$-Werten und einer linearen Funktion der Ordnungszahl des Elements bildet, erhält man, wie Fig. 9 zeigt, näherungsweise zwei gerade Linien. Die letztere von diesen enthält die Elemente 20 Ca bis 15 P. Die graphische Darstellung Fig. 8 zeigt übrigens, daß die kürzestwelligen Linien bei 16 S und 15 P gerade auf die Moseley-Kurve der kurzwelligen Kante der Einzellinien von 14 Si und 13 Al fallen. Die für die Linien, welche durch die Leitungselektronen erzeugt werden, charakteristische Intensitätsverteilung kommt auch für

die analogen Linien bei P und S gewissermaßen zum Vorschein. Allerdings sind, wie schon bemerkt, die Verhältnisse bei den drei Elementen P, S und Cl ziemlich verwickelt und erfordern eine weitere Untersuchung.

7. Die Genauigkeit der Wellenlängenmessungen. Wie schon in unseren früheren Arbeiten erwähnt, sind die Röntgenwellenlängen bei diesen Untersuchungen mittels Konkavgitter durchwegs mit Hilfe eines optischen Vergleichsspektrums bestimmt. Als Vergleichsspektrum wurde das Hochvakuumfunkenspektrum von Be + C gewählt, das also auf jeder Spektralplatte neben dem Röntgenspektrum aufgenommen wurde. In vielen Fällen zeigte das Vergleichsspektrum neben den Beryllium- und Kohlelinien auch einige Sauerstofflinien. Die zwei kürzestwelligen Referenzlinien dieser optischen Spektren (bei 33,734 und 34,977 Å) wurden nicht immer erhalten. Für Linien mit kürzeren Wellenlängen als 33,73 bzw. 40,27 Å, die in erster Ordnung registriert sind, wurde die Röntgenlinie von Sauerstoff ($\lambda = 23{,}61$) als Hilfsstandard benutzt. Diese Linie, welche ziemlich scharf ist (Breite etwa 0,06 Å, abgesehen von einer langwelligen Komponente, die bisweilen auftritt), ist früher von uns (am genauesten in der 9. Ordnung, mit Mg O) durch Vergleich mit gut bekannten optischen Linien gemessen.

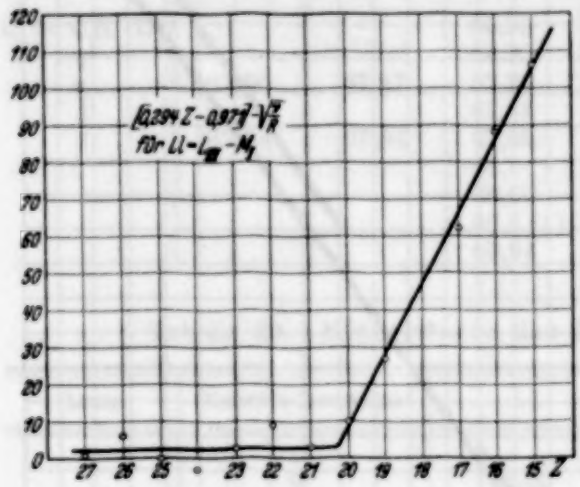


Fig. 9.

Im allgemeinen dürften die Fehlergrenzen bei den benutzten, in der folgenden Tabelle 21 zusammengestellten Standardlinien kleiner als $\pm 0{,}01$ Å sein. Daß diese Genauigkeit in den Messungen der Röntgenwellenlängen im allgemeinen nicht erreicht werden kann, beruht auf der Tatsache, daß die Röntgenlinien meistens breit sind und oft eine unsymmetrische Struktur aufweisen. In vielen Fällen handelt es sich ja hierbei um unaufgelöste Multiplette, die auch bei Erhöhung der Auflösung nicht in einzelne Komponenten zerlegt werden können. In *solchen* Fällen ist eine weitere Steigerung der Dispersion, z. B. durch Wahl von größerem Krümmungsradius des Gitters, ohne Vorteil oder sogar nachteilig, da die Linien durch die Verbreiterung nur diffuser erscheinen.

Der Umstand, daß die Standardlinien, besonders im kurzwelligen Gebiet, ziemlich weit voneinander liegen, kann selbstverständlich in gewissen Fällen eine Unsicherheit mit sich bringen. Bei Mittelwertbildung aus den erhaltenen Wellenlängenwerten wurde dieser Umstand berücksichtigt. Betreffend das Verfahren zur Berechnung der Wellenlängen aus den Messungen auf den Spektralplatten sei folgendes erwähnt. Es wurde vorderhand eine Tabelle aufgestellt, die die zusammengehörigen Werte von λ und x (x = Abstand der Spektrallinie vom Spaltbild am Rowland-Kreis entlang) für jedes Millimeter angibt. Zu diesem Zweck wird zuerst der Einfallswinkel (φ) mit Hilfe der Gittergleichung

$$m\lambda = d\left[\cos\varphi - \cos\left(\varphi + \frac{x}{R}\right)\right]$$

bestimmt.

In dieser Gleichung sind die Werte von d (Gitterkonstante) und R (Krümmungsradius) mit genügender Genauigkeit bekannt. Unter Benutzung einiger Standardwellenlängen, z. B. $\lambda = 40{,}27$, 75,93, 100,25, 150,10 und 172,17 Å und der gemessenen Abstände zwischen diesen Linien wird der Wert von φ ermittelt. Als Bezugswert der x-Werte wird im allgemeinen der mit diesem φ-Wert für $\lambda = 40{,}27$ berechnete x-Wert benutzt.

Die aus den Messungen der einzelnen Spektralplatten mit Hilfe dieser Tabelle berechneten Wellenlängen der Bezugslinien ergeben dann durch Vergleich mit den Standardwerten eine Korrektionskurve für die betreffende Platte. Diese Kurve wird zur Korrektion der Wellenlängenwerte der Röntgenlinien benutzt. Diese Korrektionen betragen höchstens 0,2 bis 0,3 Å und haben im allgemeinen eine Genauigkeit von etwa 0,01 Å, die dann auch die Genauigkeit bei der Berechnung der Wellenlängenwerte ist.

(Mitteilung aus dem Institut für Fernmelde- und Hochfrequenztechnik der Technischen Hochschule Braunschweig.)

Über die dielektrischen Verluste flüssiger Isolierstoffe[1]).

Von **Hermann Rieche** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1935.)

Zur Klärung der Frage nach dem Wesen des dielektrischen Verlustmechanismus in flüssigen Isolierstoffen werden Verlustfaktor und DK von Transformatorenöl, Nitrobenzol und Benzol im Frequenzbereich von 50 Hertz bis $150 \cdot 10^6$ Hertz und im Temperaturbereich von -80° C bis $+100^\circ$ C untersucht. Einige neu entwickelte und ausgebaute Meßverfahren zur kalorimetrischen Bestimmung der Verluste werden beschrieben.

Ziel der Arbeit. Das von der klassischen Theorie Maxwells abweichende Verhalten der meisten technischen Isolierstoffe ist besonders in der letzten Zeit Gegenstand eingehender theoretischer Erörterungen und praktischer Versuche gewesen. Jedoch ist ein großer Teil der Untersuchungen jeweils nur in einem engen Frequenz- oder Temperaturgebiet vorgenommen worden, so daß ein ausgedehntes Versuchsmaterial vorliegt, dessen Ergebnisse sich aber in vielen Punkten zu widersprechen scheinen. Es soll deshalb die Aufgabe dieser Arbeit sein, durch systematische Untersuchungen an einigen flüssigen Isolierstoffen zur Klärung dieses eigenartigen Verhaltens der dielektrischen Stoffe beizutragen und die Entscheidung über die Frage zu fördern, welche von den bisher aufgestellten Theorien über den Verlustmechanismus bei Flüssigkeiten gültig zu sein scheint. Die Zusammenstellung der Versuchsergebnisse in einem so weiten Frequenz- und Temperaturbereich erforderte den Ausbau und die Entwicklung einer Reihe von Meßverfahren.

Frühere Arbeiten. Bei der sehr großen Anzahl von Arbeiten, die sich mit dem dielektrischen Verlustmechanismus und der Dispersion der DK befassen, sollen nur diejenigen besprochen werden, die auf die Ergebnisse der hier mitgeteilten Untersuchungen besonderen Einfluß haben oder ihnen nahe kommen. Das Auftreten eines Verlustmaximums wurde zum ersten Male von Pungs (5)[2]) an Bienenwachs und Kolophonium festgestellt. K. W. Wagner (1) entwickelte daraufhin seine Doppelschichttheorie, die dann durch eine ganze Anzahl von Untersuchungen an festen Isolatoren

[1]) Dissertation der Technischen Hochschule Braunschweig. — [2]) Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit.

im Mittelfrequenzgebiet bestätigt zu sein schien. Auf die Tatsache, daß nicht nur grobe Inhomogenitäten zu Anomalien des Verlustmechanismus Anlaß geben können, wies nächst Wagner auch Ostwald (2) hin, der die meist kolloiddisperse Struktur vieler fester und flüssiger Isolierstoffe dafür verantwortlich macht. Diesen Gedanken haben dann Miles und Robertson (3) unter der Voraussetzung einer an den kolloiden Teilchen adsorbierten Ionenschicht mathematisch weitergeführt. Die Erscheinungen der Absorption und der anomalen Dispersion an Gasen und verdünnten Lösungen fanden ihre Erklärung durch die von Debye (4) aufgestellte Dipoltheorie.

Eine große Zahl von Forschern hat danach versucht, die Gültigkeit einer der beiden Theorien auch für technische flüssige Isolierstoffe zu bestätigen. Die meisten dieser Untersuchungen hatten aber, wie schon oben erwähnt, den großen Nachteil, daß sie nur bei Nieder- oder Hochfrequenzschwingungen oder nur in einem ganz kleinen Frequenz- oder Temperaturbereich ausgeführt wurden. Die ersten systematischen Arbeiten stammen von Kitchin und Müller (6) an Kolophonium und an Rizinusöl und von Race (7) an einem dickflüssigen Kabelöl. Diese Autoren haben das Vorhandensein eines Absorptionsmaximums festgestellt, das mit anomaler Dispersion der DK verbunden war und sich für höhere Frequenzen nach höheren Temperaturen hin verschob. Sie erklärten diese Erscheinung mit der Dipolstruktur der Stoffe und sahen sie als eine Bestätigung der Debyeschen Theorie an. Die Gültigkeit dieser Folgerung wurde von Gemant (8) (9) angezweifelt, der nachzuweisen versuchte, daß bei Isolierölen nur ein Inhomogenitätseffekt auftritt. Dieser Einwand kann nicht ohne weiteres zurückgewiesen werden, zumal wenn man an kolloiddisperse Systeme denkt. Kirch (10) dagegen kommt auf Grund sehr anschaulicher Versuche zu der Überzeugung, daß bei Isolierölen im allgemeinen ein Viskositätseffekt entsprechend der Dipoltheorie für die anomale Absorption verantwortlich zu machen ist. Er weist aber darauf hin, daß für manche Fälle die Erscheinungen besser durch die Inhomogenitätstheorie Wagners erklärt werden können. Gemant (8) geht so weit, für die Isolierstoffe im allgemeinen einen Wagner-Bereich mit einem Verlustwinkelmaximum bei den Nieder- und Mittelfrequenzen und einem Debye-Bereich bei den sehr kurzen elektrischen Wellen anzunehmen.

Wie man sieht, kann Klarheit über diese Fragen nur dadurch geschaffen werden, daß systematische Untersuchungen an verschiedenen Isolierstoffen möglichst im ganzen heute darstellbaren Frequenzbereich und in weitem Temperaturbereich ausgeführt werden.

Meßanordnungen. Es bestand die Aufgabe, den Verlust, den Verlustfaktor und die Dielektrizitätskonstante von verschiedenen Isolierflüssigkeiten im Frequenzbereich von 50 Hertz bis $1{,}5 \cdot 10^8$ Hertz und im Temperaturbereich von -80 bis $+100^0$ C zu bestimmen. Die verschiedenen dabei benutzten Meßverfahren und ihre besondere Ausbildung sollen hier nur ganz kurz erwähnt werden, da sie entweder bekannt oder bereits vor einiger Zeit beschrieben worden sind.

A. Verlustmeßmethoden.

Kalorimeter. An eine brauchbare Verlustmeßanordnung sind folgende Anforderungen zu stellen:

1. Genügend große Meßgenauigkeit.
2. Direkte Bestimmung des Verlustes oder des Verlustfaktors, ohne Voraussetzungen über den Verlustmechanismus.
3. Untersuchung ein- und derselben Probe im ganzen Temperatur- und Frequenzgebiet.
4. Anwendung betriebsmäßiger Spannungen.

Diese Bedingungen erfüllt die kalorimetrische Meßmethode, sofern sie den Bedürfnissen der Verlustbestimmung bei Hochfrequenz angepaßt ist.

Harms (11) benutzte als erster die kalorimetrische Methode zu Absorptionsmessungen bei sehr kurzen Wellen. Er bildete das Verlustgefäß selbst als Thermometer aus und bestimmte die Änderung der Steighöhe des Flüssigkeitsspiegels in der Kapillare. Diese Methode ist neuerdings von Malsch (12) übernommen und verbessert worden und auch von Deubner (13) und von Debye (14) angewendet worden. Preuner und Pungs (26) bestimmten die in Spulen und in Senderöhren auftretenden Verluste, indem sie die Temperaturerhöhung der Kalorimeterflüssigkeit direkt maßen. Vogler (15) hat dann ein Kalorimeter entwickelt, das besonders zur Verwendung bei relativ hohen Hochfrequenzspannungen gedacht war. Vogler führte auf Vorschlag von Pungs, entgegen dem Verfahren von Harms, die Trennung von Verlust- und Kalorimeterflüssigkeit ein. Dadurch wurde die Absolutbestimmung des Verlustes ohne Nebenverluste möglich. Unter Nebenverlusten sind dabei diejenigen Verluste verstanden, die auftreten, wenn sich die Kondensatorplatten in Luft statt im Dielektrikum befinden und bei gleicher Kapazität die gleiche Spannung an den Kondensator gelegt wird. Diese Verluste, die sich aus den Stromleitungs- und Wirbelstromverlusten (bei kurzen Wellen auch den Strahlungsverlusten) in den Elektroden und Zuleitungen und aus den dielektrischen Verlusten in Kalorimeterflüssigkeit und Glasgefäß zusammensetzen, sind von den

Gesamtverlusten abzuziehen. Je kleiner diese Nebenverluste im Verhältnis zum Gesamtverlust sind, um so genauer werden die Ergebnisse.

Für die ersten Messungen wurde ein der Voglerschen Anordnung entsprechendes Kalorimeter verwendet. Es stellte sich aber bald heraus, daß dieses Kalorimeter infolge der hohen Nebenverluste für die Messungen bei sehr hohen Frequenzen und bei geringen Werten des Verlustfaktors nicht gut geeignet war.

Es mußte also ein neues Hochfrequenzkalorimeter entwickelt werden, das folgende Bedingungen erfüllen sollte:

1. Trennung von Verlust- und Kalorimeterflüssigkeit.
2. Geringere Nebenverluste.
3. Geringe Wärmeabgabe an den Außenraum.
4. Schneller Übergang der erzeugten Wärme auf die Kalorimeterflüssigkeit.
5. Verwendbarkeit in weitem Frequenz- und Temperaturbereich.
6. Geringe Hochfrequenzbeeinflussung der übrigen Meßanordnungen.

Die Ausführung, die diese Bedingungen weitgehend erfüllt, ist an anderer Stelle genau beschrieben worden (16) und in Fig. 1 im Schnitt dargestellt.

Die Elektroden aus vergoldetem Messing sind zylindrisch. Die Außenelektrode bildet gleichzeitig das Gefäß zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit. Die Innenelektrode ist ein dünnwandiger, geschlossener Hohlzylinder, der leicht ausgewechselt werden kann. Auch die Außenelektrode ist möglichst dünnwandig ausgeführt. Den Abstand von der Außenelektrode sichert ein Isolierkörper mit geringem dielektrischem Verlust, der so angeordnet ist, daß die in ihm auftretenden Verluste nicht mit zur Erwärmung der Kalorimeterflüssigkeit beitragen. Die Außenelektrode, die auf Erdpotential gehalten wird, ist unmittelbar in die Kalorimeterflüssigkeit eingetaucht. Die Kalorimeterflüssigkeit befindet sich in einem weiten Weinhold-Gefäß, das von der Mantelflüssigkeit umgeben ist. Der Wärmeschutz dieses Außenmantels erfolgt durch eine Alfolisolierung (17), die sich besonders bei hohen Temperaturen vorzüglich bewährt hat. Sie besteht aus 0,07 mm dicker Aluminiumfolie, die koaxial zylinderförmig in Abständen von etwa 8 mm angeordnet ist, wobei der Abstand durch Wellpappezwischenlagen gehalten wird. Die gleiche Isolierung ist beim Boden und beim Deckel benutzt.

Ein ganz großer Vorteil dieses Kalorimeters ist die Tatsache, daß es auch die Verluste bei ganz tiefen Frequenzen, ja sogar bei Gleichspannung

zu messen gestattet. Der größte Teil der Versuche von 50 bis zu $3 \cdot 10^7$ Hertz wurde mit diesem Kalorimeter ausgeführt.

Die erforderliche Hochfrequenzleistung lieferte ein Gegentaktsender mit einer maximalen Anodenverlustleistung von 1000 Watt. Die Spezial-Müller-Röhren hatten seitlich herausgeführte Gitter, so daß alle Frequenzen

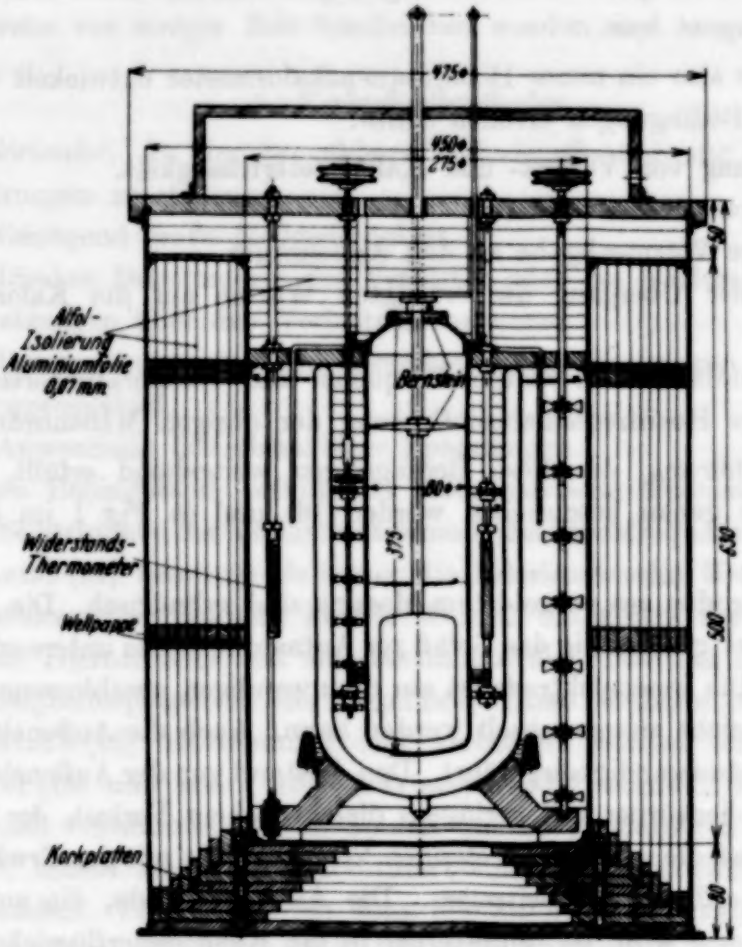


Fig. 1. Hochfrequenzkalorimeter im Schnitt.

bis herauf zu $3 \cdot 10^7$ Hertz mit genügender Intensität hergestellt werden konnten. Die Schwingkreisspulen waren aus Kupferrohr gebogen und vergoldet. In allen Fällen war der den Verlustkondensator enthaltende Meßkreis so lose mit dem Sender gekoppelt, daß Rückwirkungen nicht auftraten. Die Spannung am Verlustkondensator wurde mit Hilfe eines Elektrometers, Bauart Starke-Schröder, das auf verschiedene Meßbereiche eingestellt werden konnte, gemessen. Das Elektrometer war für die hohen Frequenzen von $1 \cdot 10^6$ bis $3 \cdot 10^7$ Hertz nach dem elektrooptischen Verfahren der Spannungsmessung (18) (19) geeicht worden.

Das Kalorimeter arbeitete adiabatisch, d. h so, daß die Manteltemperatur zu keiner Zeit eine Differenz gegen die Kalorimetertemperatur aufwies; eine Wärmeabgabe nach außen konnte also nicht auftreten. Die Auswertung der Wärmetönungskurven war auf diese Weise wesentlich vereinfacht. Bei kleinen Kalorimetern könnte die adiabatische Regelung grundsätzlich so erfolgen, wie sie früher (20) beschrieben worden ist. Da das verwendete Kalorimeter einen Wasserwert von etwa 1 kg hatte, genügte bei der großen Wärmeträgheit der Anordnung eine Regelung mit Photozelle und Relais (Fig. 2). Der Lichtzeiger des in der Gleichstrombrücke liegenden Spiegelgalvanometers fällt bei Brückengleichgewicht dicht neben einen Hohlspiegel von etwa 25 cm Durchmesser, in dessen Brennpunkt sich eine Photozelle

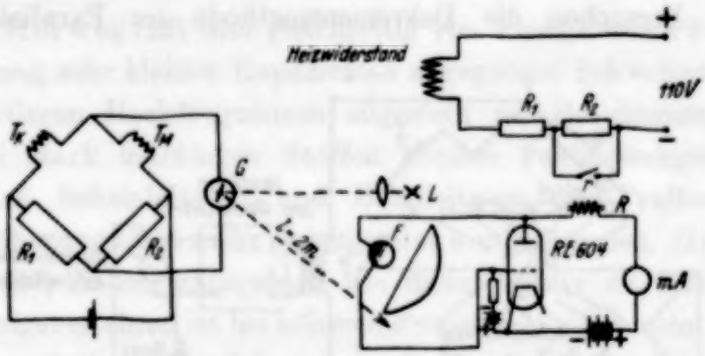


Fig. 2. Schaltung zur adiabatischen Regelung.

befindet. Steigt die Temperatur im Kalorimeter, so wird das Brückengleichgewicht gestört, der Lichtstrahl fällt auf den Hohlspiegel und belichtet die Photozelle. Dadurch wird das Gitter der Elektronenröhre positiv, es fließt ein Anodenstrom, der das Relais R ansprechen läßt. Durch den Relaiskontakt r wird ein Teil des Vorwiderstandes im Heizkreis des Mantels kurzgeschlossen, so daß der Heizstrom steigt, bis das Brückengleichgewicht wieder hergestellt ist. Infolge der Wärmeträgheit des Mantels wird die Manteltemperatur um die Kalorimetertemperatur herumpendeln. Im vorliegenden Falle betrugen diese Pendelungen etwa $\pm\,{}^{2}/_{100}{}^{0}$ C; durch Kontrollversuche wurde festgestellt, daß diese Änderungen zu vernachlässigen waren.

Die Wärmetönungskurve wurde von einem schreibenden Instrument selbsttätig aufgezeichnet. Die dabei verwendete Anordnung ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden (21), so daß hier nur das Gesamtschaltbild (Fig. 3) mitgeteilt werden soll. Ändern die in der Wechselstrombrücke $ABCD$ liegenden Kalorimeterthermometer ihren Widerstandswert, so tritt ein Brückennullstrom auf, der verstärkt und gleichgerichtet wird. Das im Gleichrichterkreis liegende Schreibinstrument zeichnet die Änderung auf.

Kommt der Zeiger des Schreibinstruments am Ende der Skale an, so betätigt er einen Kontakt, wodurch der Drehmagnet ein Widerstandspaar r—r' zu- oder abschaltet. Die Widerstände r—r' sind so abgestimmt, daß der Zeiger des Schreibinstruments dann gerade wieder auf Null zeigt. Wegen der Einzelheiten, besonders auch wegen der Mittel zur Erreichung einer geradlinigen Kennlinie, muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Lechersystem. Da das Kalorimeter für die sehr hohen Frequenzen über $3 \cdot 10^7$ Hertz ($\lambda < 10$ m) aus konstruktiven Gründen (an sich ist der kalorimetrischen Methode keine Grenze gesetzt) nicht mehr brauchbar war, mußte für den Bereich von $3 \cdot 10^7$ bis $2 \cdot 10^8$ Hertz ein anderes Verlustmeß, verfahren verwendet werden. Als sehr brauchbar erwies sich nach verschiedenen Versuchen die Dekrementmethode im Paralleldrahtsystem-

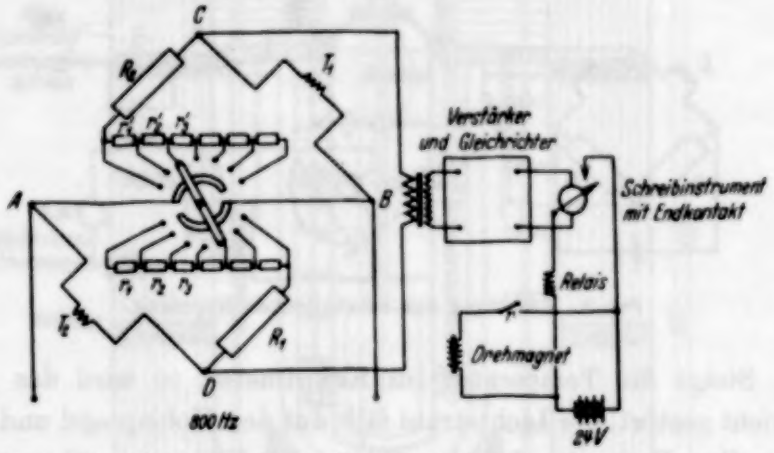


Fig. 3. Umschaltevorrichtung für selbsttätige Temperaturaufzeichnung.

wie sie in ähnlicher Form von Coolidge (22) verwendet worden ist. Die mit dieser Methode erhaltenen Werte waren sehr zuverlässig; sie passen sich den mit dem Kalorimeter gemessenen Werten gut an. Der Sender für die Wellenlängen unter $\lambda = 10$ m wurde mit der Telefunkenröhre RS 282 in den bekannten Ultrakurzwellenschaltungen betrieben; die damit erzeugte Energie war recht erheblich.

Dekrementmethode und Wagner-Brücke. Zur Nachprüfung der mit dem Kalorimeter erhaltenen Ergebnisse wurde der Verlustfaktor bei $1{,}5 \cdot 10^7$ Hertz auch aus dem Dämpfungsdekrement bestimmt. Die Meßpunkte beider Methoden fielen mit genügender Genauigkeit zusammen. Eine Reihe von Messungen im Gebiet niedriger Frequenzen, also von 50 bis 6000 Hertz, wurden mit der von Wagner angegebenen Wechselstrombrücke mit Hilfszweig kontrolliert.

B. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten.

Die Methoden zur Bestimmung der DK von Isolierstoffen sind außerordentlich vielseitig und unterscheiden sich wesentlich je nach dem Frequenzbereich, in dem sie zur Anwendung kommen. Dementsprechend sind hier vier verschiedene Meßverfahren verwendet worden, von denen jedes nur in einem besonderen Frequenzbereich brauchbar war. Es sei aber vorweg bemerkt, daß durch all diese Verfahren nicht die wahre DK, sondern nur ihr reeller Teil bestimmt wird, sobald Absorption auftritt. Bei tiefen Frequenzen bis zu 10000 Hertz gibt die Wagner-Brücke die zuverlässigsten Werte. Als Vorteil kommt hinzu, daß neben der DK gleichzeitig der Verlustfaktor erhalten wird.

Die von Herweg (23) und gleichzeitig von Pungs und Preuner (24) zur Bestimmung sehr kleiner Kapazitäten angegebene Schwebungsmethode wird bei mittleren Hochfrequenzen allgemein zur Bestimmung der DK benutzt. Bei stark leitfähigen Stoffen können Fehlmessungen dadurch entstehen, daß Scheinleitwert und Blindleitwert des Prüfkondensators in erster Annäherung nicht mehr gleichgesetzt werden können. Graffunder und Weber (25) haben angegeben, wie dieser Fehler zu vermeiden ist. Das Schwebungsverfahren ist bei höheren Frequenzen nicht mehr brauchbar, da dann die außerhalb des Schwingungskreises liegenden Schaltelemente die sich erregende Frequenz immer mehr beeinflussen. Der Ersatz des Verlustkondensators durch einen Teil der Abstimmkapazität ist dann nicht mehr gegeben. Durch gedrängten Aufbau und möglichst kurze Zuleitungen zum Meßkondensator kann der Fehler bis zu $3 \cdot 10^6$ Hertz in mäßigen Grenzen gehalten werden. Darüber hinaus ist dieses Verfahren aber nicht mehr verwendbar.

Für den Frequenzbereich von $3 \cdot 10^6$ bis $5 \cdot 10^7$ Hertz ist das Resonanzverfahren angewendet worden, das nur einen Sender erfordert und den zu messenden Kondensator in einem angekoppelten Kreis zuschaltet. Auch hier muß man auf sehr kurze Verbindungsleitungen zwischen Abstimm- und Meßkondensator achten. Der Fehler wird um so kleiner, je größer die Induktivität des Schwingkreises gewählt wird. Bei Frequenzen über $5 \cdot 10^7$ Hertz kommt nur noch eines der Verfahren in Frage, die unter Verwendung des Paralleldrahtsystems ausgearbeitet worden sind. Hier hat sich besonders die von Coolidge (22) etwas abgeänderte sogenannte zweite Drudesche Methode bewährt. Voraussetzung für einigermaßen brauchbare Werte ist dabei sehr genaue Messung. In der Tat konnte das Maximum der Abstimmung auf Bruchteile von 1 mm bestimmt werden. Diese Einstell-

genauigkeit war jedoch nur durch besondere Ausbildung der Kontakte an der Kurzschlußbrücke zu erreichen.

C. Gleichstromleitfähigkeit.

Die Leitfähigkeit der Stoffe wurde im allgemeinen durch direkte Strommessung bestimmt. Bei sehr geringen Werten der Leitfähigkeit wurde die sogenannte Kondensatorentladungsmethode benutzt, die genügend genaue Ergebnisse liefert.

Die Versuchsergebnisse.

Als Untersuchungsflüssigkeiten sind folgende drei Stoffe gewählt worden:

1. Transformatorenöl, als technisches Isoliermittel mit nach tieferen Temperaturen hin gleichmäßig steigender Viskosität.
2. Nitrobenzol, als ausgesprochener Dipolstoff.
3. Benzol, als dipolfreie Substanz mit genau definiertem Erstarrungspunkt.

1. Transformatorenöl. Das goldgelbe leichtflüssige Transformatorenöl wurde besonders eingehend untersucht und soll zuerst behandelt werden.

Als maßgebendes Unterscheidungsmerkmal, ob ein Verlust durch einen Mechanismus hervorgerufen wird, der der Dipoltheorie oder der Inhomogenitätstheorie zuzuschreiben ist, wird im allgemeinen das Verhalten des Verlustes vor und nach Reinigung und Trocknung des Isolierstoffs angesehen. Ändert sich der Verlust nach intensiver Reinigung und Trocknung der Flüssigkeit nicht wesentlich, so ist man geneigt, der Dipoltheorie gegenüber der Inhomogenitätstheorie den Vorzug zu geben (27). Wie sich aus den von Wagner aufgestellten Gleichungen ableiten läßt, kann diese Folgerung falsch sein. Durch die Vorversuche war aber festgestellt worden, daß Verlustfaktor und DK des Öls in den für uns wesentlichen Bereichen (abgesehen von den Gebieten, wo ein reiner Leitfähigkeitseffekt auftritt) durch Trocknung und Reinigung nicht beeinflußt wurden. Um aber für alle Proben einheitliche Versuchsbedingungen zu schaffen, wurden die im Kalorimeter und nach anderen Methoden untersuchten Ölproben gründlich gereinigt und getrocknet.

Den Einfluß der Reinigung erkennt man an der Fig. 4, die die Leitfähigkeit des Transformatorenöls über der Temperatur darstellt. Man sieht, daß sich die Leitfähigkeit nach dem Reinigungsprozeß im Mittel um mehr als drei Zehnerpotenzen verringert hat. In beiden Fällen haben wir angenähert logarithmische Abhängigkeit von der Temperatur. Sehr interessant

ist die Tatsache, daß die Kurven etwa parallel laufen. Zudem fällt auf, daß die zwischen — 70 und — 30° C auftretenden Unregelmäßigkeiten in beiden Fällen den gleichen Charakter tragen. Um den Einfluß irgendwelcher Fehler bei der Versuchsausführung kann es sich nicht handeln, da Kurve II unter veränderten Versuchsbedingungen etwa ein halbes Jahr später aufgenommen wurde als Kurve I. Vielmehr ist man geneigt, anzunehmen, daß man in der Tatsache der Ähnlichkeit und der parallelen Verschiebung beider Kurven einen Hinweis auf den Mechanismus des Temperatureffektes der Ionenleitung hat. Es ist nämlich daraus zu entnehmen: die Leitfähigkeitszunahme mit steigender Temperatur ist auf eine Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ladungsträger zurückzuführen und nicht auf eine Zunahme der Zahl der Ionen.

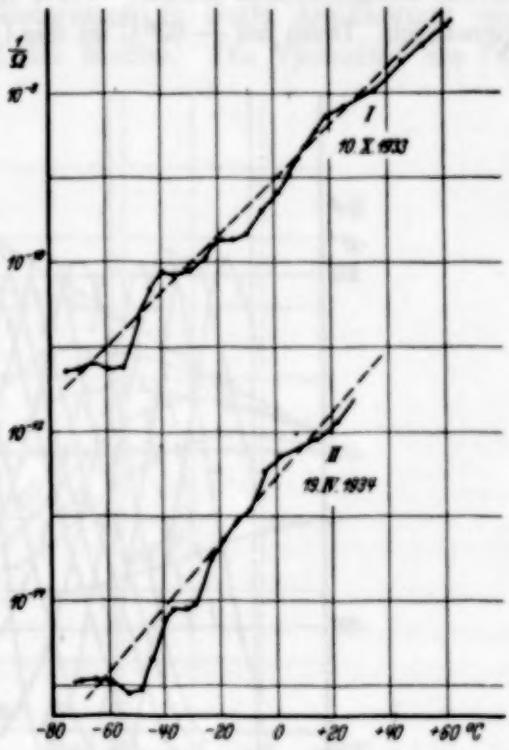


Fig. 4. Temperaturgang der Leitfähigkeit von Transformatorenöl.
I. Ungereinigt, II. gereinigt.

Betrachtet man Fig. 5, auf welcher der Verlustfaktor von Transformatorenöl für eine Reihe von Frequenzen über der Temperatur dargestellt ist, so erkennt man für jede Frequenz ein ausgesprochenes Maximum, das sich für höhere Frequenzen nach höheren Temperaturen hin verschiebt. Die Höhe der Maxima ist für alle Frequenzen zwischen 50 und $1{,}5 \cdot 10^8$ Hertz nahezu die gleiche. Würde man versuchen, diese Ergebnisse mit der Wagnerschen Theorie in Einklang zu bringen, so würde man bei flüchtiger Prüfung zunächst annehmen, daß die Bedingungen für die Gültigkeit dieser Theorie gegeben sind. Denn die Verschiebung der Maxima erfolgt scheinbar so, wie es die Theorie verlangt.

Während aber die Leitfähigkeit des Öls im Bereiche von — 50 bis + 20° C um kaum drei Zehnerpotenzen zunimmt, ändert sich die Frequenz — auf die Maxima bezogen — um etwa sechs Zehnerpotenzen. Außerdem müßte, da die Leitfähigkeit nach einer Exponentialfunktion zunimmt, der Abstand zwischen zwei Maxima für gleiche Frequenzabstände gleich groß

sein. Wir erkennen aber, daß diese Abstände sich erheblich ändern. Während z. B. von — 55 bis — 35° C die Frequenz sich im Verhältnis 1 : 100 ändert, nimmt sie von + 15 bis + 35° C nur auf das Vierfache zu. Hinzu kommt noch ein anderer Einwand: Wenn die Größe des Verlustfaktors neben der Leitfähigkeit auch von der Größe der im Stoff vorhandenen Inhomogenitäten beeinflußt werden soll, so müßte man erwarten, daß der tg δ bei den sehr tiefen Temperaturen größere Werte annehmen müßte, als bei hohen Temperaturen. Denn bei — 60° C ist das Öl bereits vollkommen fest, es beginnt

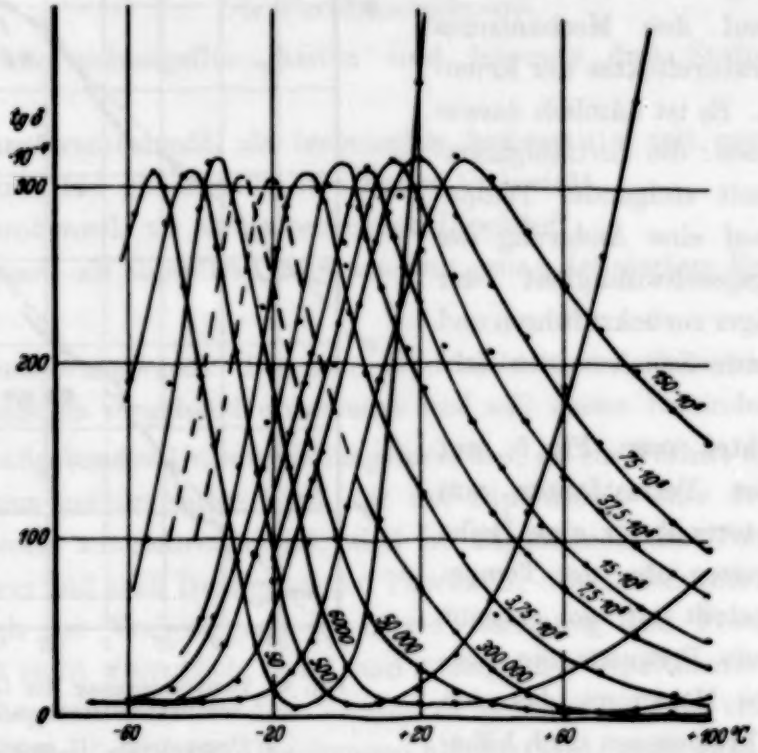


Fig. 5. Temperaturgang des Verlustfaktors von Transformatorenöl bei Frequenzen von 50 Hz bis 150 · 10⁶ Hz.

sogar, kristalline Ausscheidungen zu zeigen, die bei — 100° C so stark sind, daß das Öl etwa das Aussehen von Kolophonium mit teils hellerem und teils dunklerem Gefüge hat. Die Inhomogenität hat also beträchtlich zugenommen. Es soll hier noch einmal erwähnt werden, daß die Reinigung des Öls auf die Höhe und die Form des Verlustmaximums weder bei tiefen noch bei hohen Frequenzen einen meßbaren Einfluß ausübte. Lediglich in dem Gebiet, in welchem der tg δ nur von der Leitfähigkeit abhängig ist, traten starke Änderungen auf, wie das zu erwarten war. Es scheint demnach nicht zulässig, für die Erklärung des Verlustmechanismus bei dem untersuchten Transformatorenöl die Schichttheorie heranzuziehen.

Sehr gut passen die Versuchsergebnisse dagegen zu den Forderungen, die durch die Dipoltheorie von Debye gestellt werden. Die kritische Frequenz, bei welcher anomale Dispersion und damit das Absorptionsmaximum für einen Dipolstoff auftritt, ist gegeben durch die Beziehung

$$\omega_{max} = \frac{k \cdot T}{4 \pi \eta a^3}.$$

Sie ist also für geringe Temperaturänderungen in erster Annäherung umgekehrt proportional der Viskosität des Stoffes. Die Viskosität des Öls

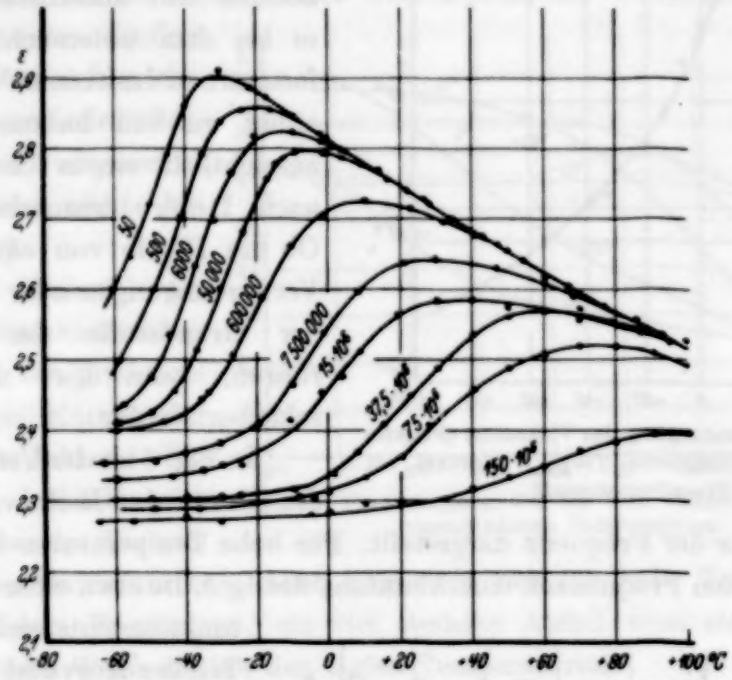


Fig. 6. Temperaturgang der DK von Transformatorenöl bei Frequenzen von 50 Hz bis 150 · 10⁶ Hz.

ist bis -20^0 C mit Hilfe des Ostwaldschen Kapillaritätsviskosimeters bestimmt worden (Fig. 7). Durch Vergleich mit Wasser, dessen Werte aus Landolt-Börnstein entnommen wurden, konnte die Viskosität in $cm^{-1}\,g\,sec^{-1}$ umgerechnet werden. Man sieht, daß sie nach tieferen Temperaturen hin weit stärker als logarithmisch ansteigt. Es ist ohne weiteres anzunehmen, daß dieser Charakter der Viskositätskurve bei den noch tieferen Temperaturen erhalten bleibt. Damit erklärt sich dann auch der immer geringer werdende Frequenzabstand für die Maxima mit tieferen Temperaturen. Unter der Voraussetzung eines konstanten Molekülradius folgt aus der oben mitgeteilten Gleichung

$$\frac{T}{\omega_{max}} = \frac{4 \pi a^3}{k} \cdot \eta,$$

wobei mit ω_{max} diejenige Frequenz bezeichnet wird, bei der das Maximum des Verlustfaktors auftritt. Trägt man das Verhältnis T/ω_{max} bei richtiger Wahl des Maßstabes über der Temperatur auf, so muß diese Kurve mit der für die Viskosität gefundenen übereinstimmen. Wie die Fig. 7 zeigt, ist das innerhalb sehr enger Grenzen der Fall. Wir können also annehmen, daß wir es bei dem untersuchten Transformatorenöl mit einem Viskositätseffekt zu tun haben, der voraussichtlich einem Mechanismus nach Debye zuzuschreiben ist. Ob die Dipole von säurehaltigen Verunreinigungen oder von einem der Grundstoffe des Öls herrühren, kann hier nicht entschieden werden.

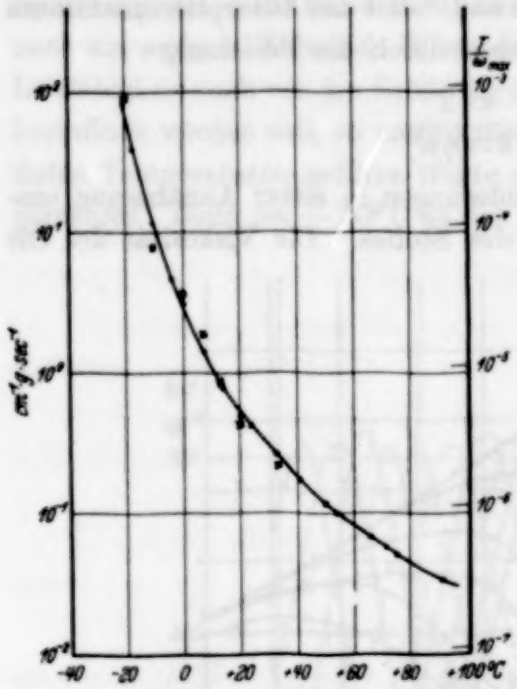


Fig. 7. Temperaturgang der Viskosität (Punkte) und des Verhältnisses T/ω_{max} (Kreuze) bei Transformatorenöl.

In Fig. 8 ist der Verlustwinkel des Öls für eine Reihe von Temperaturen über der Frequenz dargestellt. Für hohe Temperaturen beobachtet man bei tiefen Frequenzen eine Abnahme des tg δ, die etwa einer Hyperbelfunktion entspricht. Dieser Teil der Kurve ist also durch einen reinen Leitfähigkeitsverlust verursacht. Anschließend daran steigt der Verlustwinkel wieder an und geht dann nach Erreichen eines Maximums auf einen geringen Wert zurück. Es zeigt sich dabei, daß dieses Maximum für hohe Temperaturen bei sehr hohen Frequenzen liegt, und daß es sich mit abnehmender Temperatur nach tieferen Frequenzen hin verschiebt. Gleichzeitig wird das Maximum um so breiter, je tiefer die Temperatur ist. Die Verschiebung

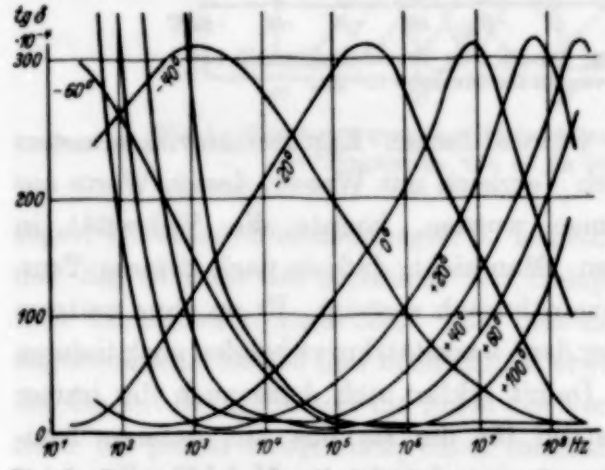


Fig. 8. Frequenzgang des Verlustfaktors von Transformatorenöl bei verschiedenen Temperaturen.

des Maximums ist, wie wir oben gesehen haben, aus der starken Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu erklären. Es liegt nahe, für die Verbreiterung des Maximums die Änderung des Verhältnisses $\varepsilon_0/\varepsilon_\infty$, das mit steigender Temperatur etwas geringer wird, verantwortlich zu machen. Ein solches Verhalten würde aus dem von Debye für den Verlustfaktor gegebenen Ausdruck grundsätzlich folgen. Wie aber eine Nachrechnung mit den gegebenen Werten für ε_0 und ε_∞ gezeigt hat, ist die dadurch bedingte Verbreiterung des Maximums so gering, daß die hier auftretenden großen Unterschiede hiermit nicht erklärt werden können. Vielmehr scheint es sich um einen Einfluß der Viskosität zu handeln. Diese Tatsache wird allerdings in den Debyeschen Gleichungen nicht berücksichtigt.

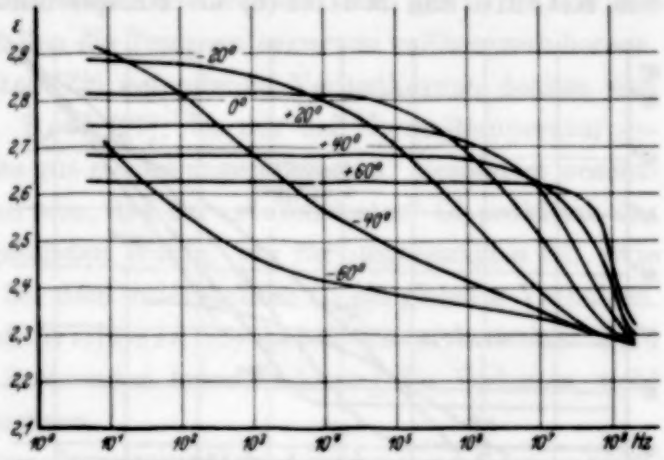


Fig. 9. Frequenzgang der DK von Tansformatorenöl bei verschiedenen Temperaturen.

Der Verlauf der Dielektrizitätskonstanten (Fig. 6, 9) entspricht im ganzen den Kurven für den Verlustfaktor. Die Änderung der DK tritt dort auf, wo der Verlustwinkel sein Maximum hat. Auch hier zeigt sich für hohe Temperaturen, also bei hohen Frequenzen, ein viel steilerer Abfall vom statischen auf den optischen Wert, als bei den tiefen Temperaturen.

Der für die höchste Frequenz bei tiefen Temperaturen gefundene kleinste Wert der Dielektrizitätskonstanten ist $\varepsilon = 2{,}28$. Mit dem Refraktometer wurde der Brechungsindex des Öls bei Normaltemperatur für die Natriumlinie zu $n = 1{,}52$ bestimmt. Die DK bei 2 m Wellenlänge liegt also in der Nähe der optischen Werte.

Ein recht anschauliches Bild über die grundsätzliche Verschiedenheit von Leitungsverlust und dielektrischem Verlust vermittelt die Kurvenschar auf Fig. 10. Die Werte dieser Kurvenschar, die bei niedrigen Frequenzen und bei Gleichstrom direkt im Kalorimeter gemessen worden sind, wurden für die hohen Frequenzen durch Rechnung aus den Verlustwinkelkurven erhalten. Das war zulässig, da durch eine große Anzahl von Versuchen die etwa quadratische Abhängigkeit der Verluste von der Spannung bestätigt werden konnte. Bei niedriger Frequenz tritt lediglich ein Leitungsverlust auf, der natürlich unabhängig von der Frequenz ist. Von einer

bestimmten Frequenz ab steigt der Verlust dann aber stark an und erreicht bei hohen Frequenzen recht erhebliche Werte. Der Knick in der Kurve ist um so schärfer, und die Steilheit dieses Kurvenastes ist um so größer, je höher die Temperatur, je geringer also die Viskosität des Öls ist. Man kommt bei der Betrachtung dieser Kurven zu der Überzeugung, daß der plötzliche Anstieg nicht durch einen Leitfähigkeitseffekt hervorgerufen werden kann, sondern daß hier ein völlig andersgearteter Mechanismus einsetzt.

Vergleichen wir die hier mitgeteilten Versuchsergebnisse mit denen von Kitchin und Müller (6) an Kolophonium und Rizinusöl und von Race (7) an einem dickflüssigen Kabelöl (havy cable-oil), so sehen wir, daß sie als Bestätigung für die dort ausgesprochene Ansicht zu gelten haben, daß das Verlustmaximum durch Dipoleinflüsse zu erklären ist. Auch die von Kirch (10) vertretene Ansicht, daß man bei Harzen und Ölen im allgemeinen einen Viskositätseffekt als Ursache für das Auftreten eines Verlustwinkelmaximums annehmen muß, scheint durch die vorliegenden Meßergebnisse eine Stütze zu finden. Dagegen scheint der von anderer Seite [(8), S. 109; S. 51] erhobene Einwand, daß im Bereiche technischer Frequenzen ein Debye-Maximum gar nicht auftreten könne, durch diese vollkommen geschlossene Versuchsreihe widerlegt zu sein. Das wird auch verständlich, wenn man sich erinnert, „daß das Molekül ein und desselben Stoffes verschieden „groß" ist, je nachdem ob es in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustande vorliegt; wobei freilich der Begriff der Molekülgröße in den unbestimmteren des „Molekülbereiches" übergeht. Es liegt gar kein Grund vor gegen eine Extrapolation dieser Betrachtungen auch auf das mikro- und makroskopische Gebiet, wenn wir daran denken, daß z. B. große Salzkristalle nach unserem besten Wissen von denselben Kräften aufgebaut werden, wie sie im Salzmolekül bestehen" [siehe Ostwald (2), S. 12].

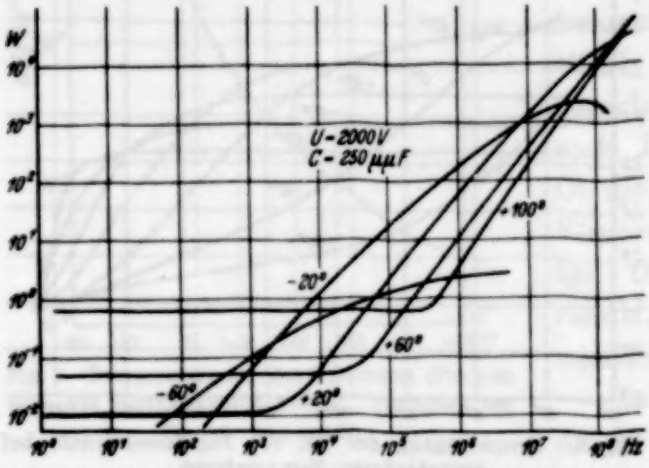


Fig. 10. Frequenzgang des Verlustes von Transformatorenöl bei verschiedenen Temperaturen.

Man könnte also neben der Annahme, daß die Dipole bei den tiefen Temperaturen gewissermaßen eingefroren sind, auch die Möglichkeit der

Vergrößerung der Moleküldurchmesser für die Nachprüfung der Dipoltheorie mit heranziehen. Aber diese Annahme ist nicht einmal nötig, denn Ziegler (28) hat bei Annahme eines konstanten Moleküldurchmessers die notwendige Zähigkeit berechnet, die vorauszusetzen wäre, um bei technischen Frequenzen ein Verlustmaximum zu erhalten. Er findet, daß „die bei dem Harz (Kitchin und Müller)" bei 60 Hertz gefundenen Verluste durchaus auf Dipolorientierung zurückzuführen sind".

Die Ergebnisse von Vogler (15), der bis zu $1{,}2 \cdot 10^7$ Hertz Messungen an verschiedenen Flüssigkeiten ausführte, passen, soweit es sich um die Frequenzabhängigkeit handelt, dem Änderungssinn nach gut in die von uns erzielten Werte. Dagegen fallen die Temperaturkurven vollkommen heraus. Auch die von Darmstädter (29) gefundenen Verlustkurven decken sich nur zum Teil mit unseren. Beck (27), der nur bei Normaltemperatur gemessen hat, findet Werte, die gut zu den unseren passen. Besonders wesentlich scheint sein Ergebnis zu sein, daß für „stabilisiertes" Öl praktisch das gleiche Verlustmaximum gefunden wurde, wie für ungereinigtes Öl. Wie schon erwähnt, fanden wir bei dem untersuchten Öl ein gleiches Verhalten. Auch nach Ornstein und Willemse (30) gaben im elektrischen Feld stabilisierte Öle bei hohen Frequenzen keine Änderung des Verlustes, wohl aber bei technischen Frequenzen.

Dagegen läßt sich für Transformatorenöl die Annahme von Gemant [(8), S. 103], daß im Bereiche niederer Frequenzen ein Wagner-Maximum und im Bereiche sehr hoher Frequenzen ein Debye-Maximum auftritt, nicht halten. Wie weit diese Annahme für feste Stoffe zutrifft, kann hier nicht untersucht werden. Für ein derart grob geschichtetes Dielektrikum wie Holz ist nach Messungen im Braunschweiger Institut dieses zweite Maximum im Mittelfrequenzgebiet an keiner der untersuchten Proben aufgetreten.

2. Nitrobenzol. Nitrobenzol hat als ausgesprochener Dipolstoff im flüssigen Zustand eine DK von etwa 30, während es bei tieferen Temperaturen, bei denen der Stoff fest ist, Werte von nur 4 bis 8 hat. Messungen an Nitrobenzol sind besonders wegen seines außerordentlich stark hygroskopischen Verhaltens, durch das sehr große Leitfähigkeitswerte erhalten werden, und wegen der Tatsache, daß es bei einer Temperatur von $+ 6{,}5^0$ C gefriert, schwierig. Bei den niederen Frequenzen bis zu 10^6 Hertz macht sich die Leitfähigkeit trotz sorgfältiger Reinigung und Destillation besonders unangenehm bemerkbar, indem nämlich jeder andere Effekt verdeckt wird. Wird der Stoff dann noch im nicht abgeschmolzenen Versuchsgefäß untersucht, so ändert sich die Leitfähigkeit durch Feuchtigkeitsaufnahme dauernd. In dem zylindrischen Kondensatorgefäß des Kalorimeters, das ja nicht

abgeschmolzen werden konnte, wurde deswegen ein Trocknungsgefäß mit Chlorcalcium angebracht. Trotzdem konnte festgestellt werden, daß die Feuchtigkeitsaufnahme, besonders beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand, noch erheblich war. Entsprechend groß sind die Werte für den Verlustfaktor bei niedrigen Frequenzen (Fig. 11). Ein Vergleich mit der Leitfähigkeitskurve (Fig. 12) zeigt, daß der Verlustwinkel bis zu 500000 Hertz fast ausschließlich durch die Größe der Leitfähigkeit bestimmt ist. Die Leitfähigkeit und die DK wurden an einem abgeschmolzenen Zylinderkondensator gemessen. Interessant ist die beim Schmelzpunkt plötzlich auftretende Zunahme der Leitfähigkeit auf über das Zehnfache. Ein entsprechender Knick ist in den Verlustkurven für niedrige Frequenzen zu beobachten. Allerdings ist hier die Änderung nicht so plötzlich. Das ist darauf zurückzuführen, daß durch die dielektrische Erwärmung des Nitrobenzoleises im Kalorimeter zunächst nur ein Teil des Eises geschmolzen wird, so daß flüssiges Nitrobenzol und Eis gleichzeitig vorhanden sind. Dadurch wird die Eindeutigkeit der Meßwerte in der Nähe des Schmelzpunktes leider sehr gestört. Außerdem werden mit dem Kalorimeter im Schmelzpunkt infolge der aufzuwendenden Schmelzwärme zu kleine Werte erhalten. Es kann deswegen nicht mit Bestimmtheit behauptet werden, daß die Form der bei

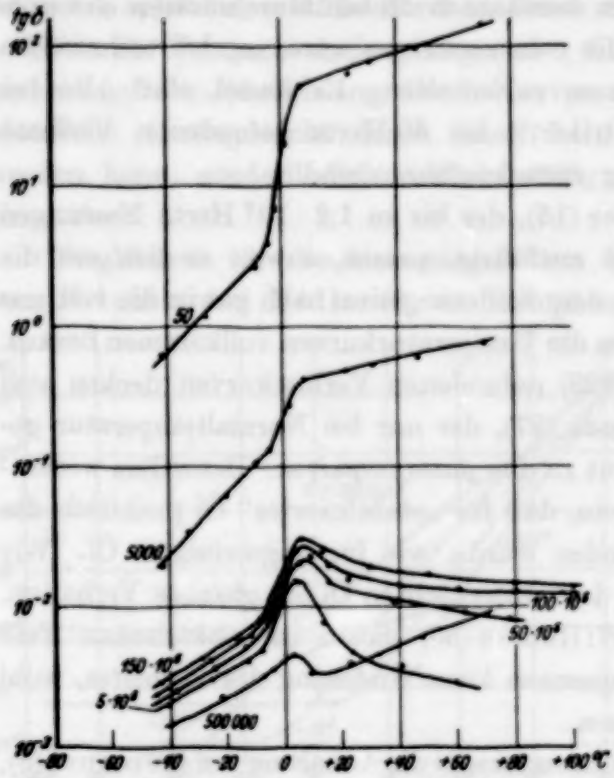


Fig. 11. Temperaturgang des Verlustfaktors von Nitrobenzol bei Frequenzen von 50 Hz bis 150·10⁶ Hz.

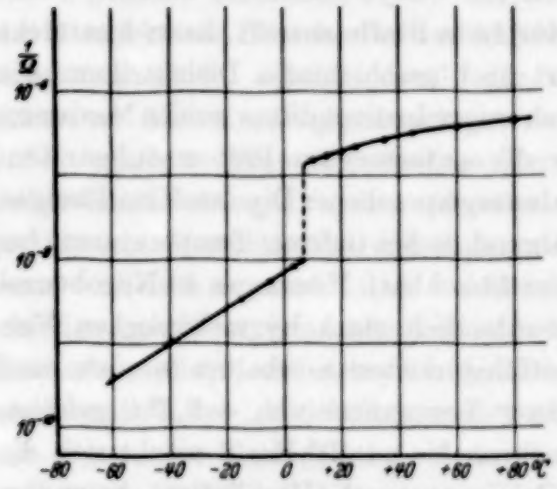


Fig. 12. Temperaturgang der Leitfähigkeit von Nitrobenzol.

hohen Frequenzen gefundenen Verlustkurven völlig richtig ist. Zu erkennen ist jedenfalls für die hohen Frequenzen ein ausgesprochenes Verlustmaximum

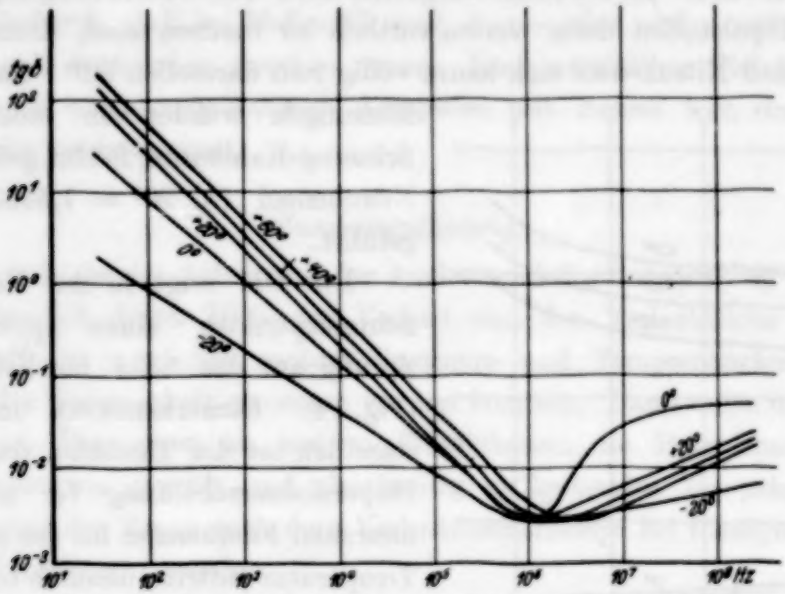


Fig. 13. Frequenzgang des Verlustfaktors von Nitrobenzol.

beim Schmelzpunkt, das seine Lage nicht verschiebt und dessen Höhe mit wachsender Frequenz mäßig zunimmt. Der Frequenzgang des Verlust-

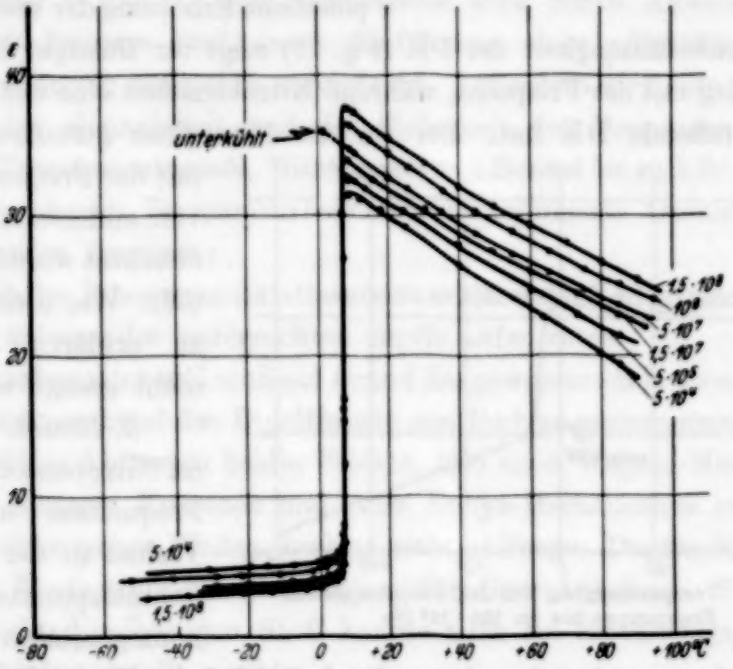


Fig. 14. Temperaturgang der DK von Nitrobenzol bei Frequenzen von 50 Hz bis $150 \cdot 10^{6}$ Hz.

faktors (Fig. 13) zeigt entsprechend zunächst eine Abnahme und dann bis 2 m Welle ein leichtes Steigen der Verluste, ohne ein Maximum zu zeigen. Beck (27) hat bei 6 m Wellenlänge ein ausgesprochenes Maximum fest-

gestellt. Es läßt sich leider nicht feststellen, wodurch die Abweichungen zu erklären sind. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Verunreinigungen mit anderen Dipolstoffen dafür verantwortlich zu machen sind, denn es ist bekannt, daß Nitrobenzol sich kaum völlig rein darstellen läßt. Sämtliche Messungen wurden an einem von Schering-Kahlbaum, Berlin, gelieferten Nitrobenzol ($n_D\,20^0 = 1{,}5533$) ausgeführt.

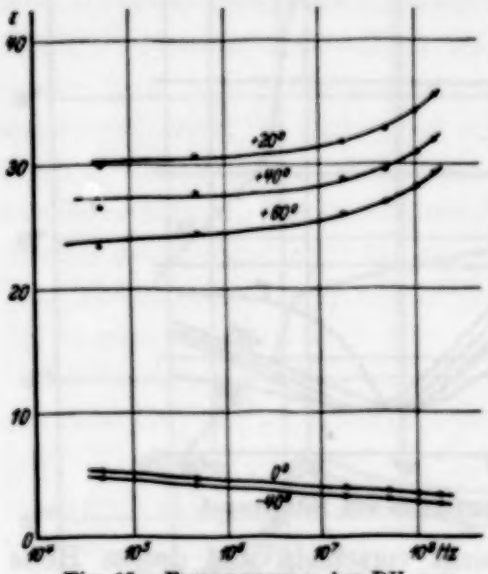


Fig. 15. Frequenzgang der DK von Nitrobenzol.

Die DK zeigt in der Nähe des Schmelzpunktes einen plötzlichen Sprung auf das Acht- bis Zehnfache (Fig. 14). Bemerkenswert und verständlich ist die Tatsache, daß diese Dispersionserscheinung für alle gemessenen Frequenzen bei der gleichen Temperatur auftritt, nämlich beim Gefrierpunkt. Denn beim Übergang vom flüssigen Zustand in den festen tritt gewissermaßen eine sehr erhebliche plötzliche Erhöhung der Viskosität auf. Die Frequenzabhängigkeit der DK (Fig. 15) zeigt für flüssiges Nitrobenzol einen Anstieg mit der Frequenz, während Nitrobenzoleis eine mit steigender Frequenz fallende DK hat. Der für die Flüssigkeit gefundene Anstieg mit der Frequenz ist auch von anderen Autoren beobachtet worden (31) (32) (33). Wie dieser Anstieg zu erklären ist, kann nicht gesagt werden.

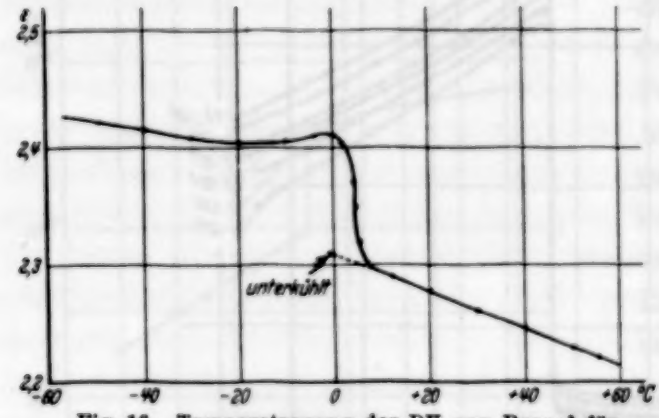


Fig. 16. Temperaturgang der DK von Benzol für Frequenzen bis zu $150 \cdot 10^6$ Hz

3. Benzol. Wenn der im Nitrobenzol bei hohen Frequenzen auftretende Verlust in der Nähe des Schmelzpunktes auf Inhomogenitäten zurückzuführen wäre — eine Annahme, die bei der kristallinen Struktur des Nitrobenzoleises sehr nahe liegt —, so müßte ein ähnlicher Effekt auftreten bei Benzol, das bei + 4,5° C kristallin erstarrt. Obwohl die DK im Schmelzpunkt einen plötzlichen Abfall zeigt (Fig. 16), konnte im ganzen untersuchten Temperatur- und Frequenzgebiet ein mit den vorhandenen Hilfs-

mitteln meßbarer Verlustwinkel nicht festgestellt werden. Ein bei Wellenlängen von 6 und 2 m zunächst beobachteter Verlust konnte bald erklärt werden dadurch, daß im Meßgefäß noch Spuren des vorher untersuchten Nitrobenzols vorhanden gewesen waren. Nach sorgfältiger Reinigung der Gefäße und nach mehrmaligem Ausspülen mit Benzol war ein Verlust nicht mehr nachzuweisen.

Zusammenfassung.

Die Aufgabe der Arbeit war der Ausbau und die Entwicklung von Meßmethoden, mit deren Hilfe der Verlust und der Verlustfaktor flüssiger Isolierstoffe in möglichst weitem Frequenz- und Temperaturbereich mit genügender Genauigkeit gemessen werden konnten. Dann sollte durch eine Reihe von Messungen an einigen Flüssigkeiten die Brauchbarkeit der Meßapparaturen geprüft und gleichzeitig maßgebendes Versuchsmaterial zur Klärung der Frage nach dem Verlustmechanismus bei flüssigen Isolierstoffen beigebracht werden.

Ein nach neuartigen Grundsätzen entwickeltes Hochfrequenzkalorimeter gestattet die Bestimmung des Verlustes flüssiger Isolierstoffe von den tiefsten Frequenzen bis zu $5 \cdot 10^7$ Hertz und in einem Temperaturbereich von -60 bis $+100^0$ C. Die Meßmethode wird durch Anwendung des adiabatischen Prinzips und durch Einführung einer selbsttätigen Temperaturaufzeichnung wesentlich vereinfacht. Außerdem wird eine erhebliche Steigerung der Genauigkeit und der Sicherheit der Messungen erreicht.

Die an Transformatorenöl, Nitrobenzol und Benzol bis zu $1{,}5 \cdot 10^8$ Hertz und im angegebenen Temperaturbereich vorgenommenen Untersuchungen hatten folgendes Ergebnis:

Ein nach der Inhomogenitätstheorie zu erklärender Verlustmechanismus scheint bei keinem der untersuchten Stoffe aufzutreten.

Bei Transformatorenöl muß auf Grund des gewonnenen Kurvenmaterials ein Effekt entsprechend der Dipoltheorie von Debye angenommen werden. Das gleichzeitige Auftreten beider Effekte, also eines Wagner-Mechanismus im Gebiete niederer Frequenz und eines Debye-Mechanismus im Gebiete der kurzen elektrischen Wellen, kommt nicht in Frage. Die für Nitrobenzol gefundenen Werte sind eine Bestätigung für diese Annahme. Für Benzol als einen nicht dipolhaltigen Stoff konnte auch im Erstarrungspunkt ein Verlust nicht festgestellt werden.

Die Arbeit wurde während meiner Assistentenzeit in den Jahren 1931 bis 1934 im Institut für Fernmelde- und Hochfrequenztechnik der Technischen Hochschule Braunschweig ausgeführt. Es ist mir ein Bedürfnis, meinem verehrten Lehrer und Chef, Herrn Prof. Dr.-Ing. L. Pungs, für

seine wertvollen Ratschläge und die dauernde Förderung der Arbeit meinen besten Dank auszusprechen. Den Herren Dipl.-Ing. E. Müller, Brake, Jahns und Voelkel, die einen Teil der umfangreichen und schwierigen DK-Messungen ausgeführt haben, bin ich zu Dank verpflichtet. Der Helmholtz-Gesellschaft danke ich für die Bereitstellung der erforderlichen Mittel. Die Deutsche Philips-Gesellschaft leistete für einige beschädigte Senderöhren größerer Leistung kostenlosen Ersatz; die Firma Alfol-Dyckerhoff, Hannover, unterstützte mich freundlichst bei dem Entwurf der Wärmeisolierung des Kalorimeters und stellte die erforderliche Menge Aluminiumfolie zur Verfügung. Die Kalorimeter und die verschiedenen Meßgeräte sind in vorbildlicher Weise von Herrn Feinmechanikermeister R. Lütge, Braunschweig, hergestellt worden. Für die saubere und gewissenhafte Ausführung der Arbeiten sage ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank.

Literaturverzeichnis.

1) K. W. Wagner, Arch. f. Elektrotechn. **2**, 371, 1914; **3**, 67, 1914; Ann. d. Phys. **40**, 817, 1913; Elektrotechn. ZS. **34**, 1279, 1913. — 2) W. O. Ostwald, Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik und heterogene Katalyse, S. 57. Dresden und Leipzig 1930. — 3) J. B. Miles u. H. P. Robertson, Phys. Rev. **40**, 583, 1932. — 4) P. Debye, Polare Molekeln. Leipzig 1929. — 5) L. Pungs, Dissertation Darmstadt 1913. — 6) D. W. Kitchin u. H. Müller, Phys. Rev. **32**, 979, 1928; D. W. Kitchin, J. Amer. Inst. Electr. Eng. **48**, 281, 1929. — 7) H. H. Race, Phys. Rev. **37**, 430, 1931. — 8) A. Gemant, Elektrophysik der Isolierstoffe, S. 106. Berlin 1930. — 9) A. Bormann u. A. Gemant, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **10**, 119, 1931. — 10) E. Kirch, Forschung und Technik, S. 502. Berlin 1930; Elektrotechn. ZS. **53**, 931, 1932. — 11) F. Harms, Ann. d. Phys. **12**, 565, 1901. — 12) J. Malsch, Phys. ZS. **33**, 19, 1932; Ann. d. Phys. **12**, 865, 1932. — 13) A. Deubner, Phys. ZS. **33**, 223, 1932. — 14) P. Debye, ebenda **35**, 101, 1934. — 15) H. Vogler, El. Nachr.-Techn. **8**, 197, 1931. — 16) L. Pungs u. H. Rieche, ZS. f. techn. Phys. **14**, 483, 1933. — 17) E. Schmidt, ZS. d. Ver. deutsch. Ing. **73**, 629, 1929. — 18) L. Pungs u. H. Vogler, Phys. ZS. **31**, 485, 1930. — 19) H. Hoyer, Arch. f. Elektrotechn. **27**, 691, 1933. — 20) H. Rieche, ZS. f. techn. Phys. **13**, 374, 1932. — 21) H. Rieche, ebenda **13**, 498, 1932. — 22) J. Coolidge, Ann. d. Phys. **69**, 125, 1899. — 23) J. Herweg, Verhandl. d. Deutsch. phys. Ges. **21**, 572, 1919. — 24) L. Pungs u. G. Preuner, Phys. ZS. **20**, 551, 1919. — 25) W. Graffunder u. R. Weber, Ann. d. Phys. **9**, 887, 1931. — 26) G. Preuner u. L. Pungs, Verhandl. d. Deutsch. phys. Ges. **21**, 594, 1919; Jahrb. d. drahtl. Tel. **15**, 469, 1920. — 27) H. Beck, Phys. ZS. **34**, 721, 1933. — 28) W. Ziegler, ebenda **35**, 476, 1934. — 29) E. Darmstädter, Dissertation Jena 1929. — 30) L. S. Ornstein u. G. J. D. J. Willemse, ZS. f. techn. Phys. **11**, 345, 1930. — 31) A. B. Bryan, Phys. Rev. **22**, 399, 1923. — 32) R. W. Lunt u. G. Rau, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 213, 1930. — 33) Smith u. Hitchcock, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 4631, 1932.

Über die Bandenspektren der ionisierten Halogenwasserstoffe. I.

Bromwasserstoffbanden.

Von **Folke Norling** in Stockholm.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1935.)

Unter Verwendung einer Lichtquelle, die ein besonders starkes negatives Glimmlicht gibt, erhält man von Bromwasserstoffgas bei niedrigem Druck zwischen 3000 und 4000 Å ein Bandenspektrum, das dem ionisierten Bromwasserstoff zugeschrieben wird. Die Banden bilden ein $^2\Sigma - {}^2\Pi_i$-System mit einer Dublettaufspaltung von 2653 cm^{-1}. Sie sind den von Kulp analysierten Banden von HCl^+ analog.

Während die ultraroten Rotations- und Rotationsschwingungsspektren der Halogenwasserstoffe seit langem bekannt und eingehend untersucht worden sind, hat man bis jetzt im optischen Spektralgebiet keine nichtkontinuierlichen Banden der neutralen Halogenwasserstoffe erhalten können. Dagegen haben Brice und Jenkins[1]) bei einer Geissler-Entladung ein in Ultraviolett gelegenes Spektrum entdeckt, das sie ionisiertem Chlorwasserstoff zuschreiben. Dies Spektrum hat Kulp[2]) später analysiert und in ein $^2\Sigma - {}^2\Pi_i$-System eingeordnet. Weizel, Wolff und Binkele[3]) haben nach dem analogen Spektrum von ionisiertem Bromwasserstoff gesucht, aber dabei nur eine kontinuierliche Schwärzung gefunden, von der sie vermuten, daß sie von der neutralen Bromwasserstoffmolekel stammt.

In der Absicht, die oben erwähnten Chlorwasserstoffbanden mit den analogen Banden, die erhalten werden sollen, wenn das leichte Wasserstoffisotop (H) durch das schwere (D) ersetzt worden ist, zu vergleichen, wurden vom Verfasser einige Versuche angestellt, um die besten Anregungsbedingungen zu ermitteln. Da Kulp seine Bande in einer Geissler-Entladung mit Platinelektroden in strömendem HCl-Gas und bei einem Druck von 6 mm Hg erhielt, wurden hierbei zuerst Geissler-Entladungen untersucht, bei denen Druck, Spannung, Grad der Kondensierung usw. variiert wurden. Diese Versuche aber gaben keinen positiven Erfolg. Inzwischen wurden die Banden leicht vom negativen Glimmlicht einer unten näher beschriebenen Lichtquelle erhalten (es ist daher wahrscheinlich, daß auch Kulp die Banden vom negativen Glimmlicht seiner Lichtquelle erhalten hat). Nachdem auf

---

[1]) B. A. Brice u. F. A. Jenkins, Nature **123**, 944, 1929. — [2]) M. Kulp, ZS. f. Phys. **67**, 7, 1931. — [3]) W. Weizel, H. W. Wolff u. H. Binkele, ZS. f. phys. Chem. **10**, 459, 1930.

diese Weise ein geeignetes Entladungsrohr gefunden war, lag es aber nahe, wieder nach den Bromwasserstoffbanden zu suchen. Hierbei ist nun ein Bandensystem erhalten worden, das dem von Kulp analysierten Bandensystem von Chlorwasserstoff strukturmäßig ähnelt und daher dem ionisierten Bromwasserstoff zugeschrieben werden muß.

Experimentelles. Die ersten erfolgreichen Aufnahmen wurden mit einem zweckmäßig modifizierten Hohlkathodenrohr nach einem Modell, das von Frerichs[1]) angegeben worden ist, ausgeführt. Die Kathode bestand aus Kupfer und wurde stark gekühlt. Auf den ersten Platten waren jedoch nur Spuren von Banden sichtbar, und es war daher notwendig, die Intensität der Lichtquelle weiter zu steigern. Eine gewisse Erhöhung wurde durch Untersuchungen über den Einfluß des Druckes erreicht. Es stellte sich heraus, daß der Druck der niedrigste sein mußte, bei dem die Entladung überhaupt betrieben werden konnte. Es ist also von größerer Bedeutung, daß man die Ionisierung erleichtert, als daß man die Konzentration der Bromwasserstoffmolekeln bei einem hohen Wert hält. Bei einem Druck von einigen Millimetern traten keine Banden auf. Eine wesentliche Intensitätssteigerung wurde dadurch erreicht, daß das ganze negative Glimmlicht durch Umgeben der Außenseiten der Hohlkathode und der Kühlröhren mit Röhren aus Pyrexglas in den Hohlraum gezwungen wurde. Durch diese Bekleidung wurden auch die störenden Punktentladungen vermieden, die bei dem ersten Rohr, besonders bei hoher Belastung, verursachen konnte, daß die ganze Entladung in der Form eines Lichtbogens nach der Außenseite der Hohlkathode ging; diese unerwünschten Bogen setzten natürlich der Belastung Grenzen. Fig. 1 zeigt die letzte Modifikation. Die Kathode ist aus Kupfer verfertigt und besteht aus zwei Halbzylindern mit den ebenen (senkrechten) Flächen gegeneinander. Die Dimensionen des Hohlraumes sind $0{,}2 \times 1{,}5 \times 8\,\mathrm{cm}^3$. Die Spitze der Anode war aus Wolfram. Sowohl die Kathode als auch die Anode wurden stark gekühlt. Mit diesem Rohr ist es möglich gewesen, die Banden in 10 Stunden in zweiter Ordnung (1 Å/mm) des großen Gitters des Instituts gut zu photographieren. Das Rohr wurde dabei mit einem Gleichstromumformer von 2000 Volt Klemmspannung betrieben. Die Stromstärke war 0,8 Amp. Ein in Serie geschalteter Widerstand von 800 Ohm verhinderte die Bogenentladung.

Das Bromwasserstoffgas wurde sowohl durch Wasserentziehung von 25%iger Bromwasserstoffsäure (Mercks Präparat) mittels Phosphorpentoxyd (Merck) als auch durch Eintropfen von Brom (Merck) in eine Mischung

[1]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **35**, 683, 1926.

von Wasser und rotem Phosphor (gewöhnliches Handelspräparat) hergestellt. Bei Verwendung der letzteren Methode wurde das Gas über eine Schicht roten Phosphors geleitet, um mitgerissene Bromdämpfe zu eliminieren. Als Trockenmittel wurde Phosphorpentoxyd verwendet.

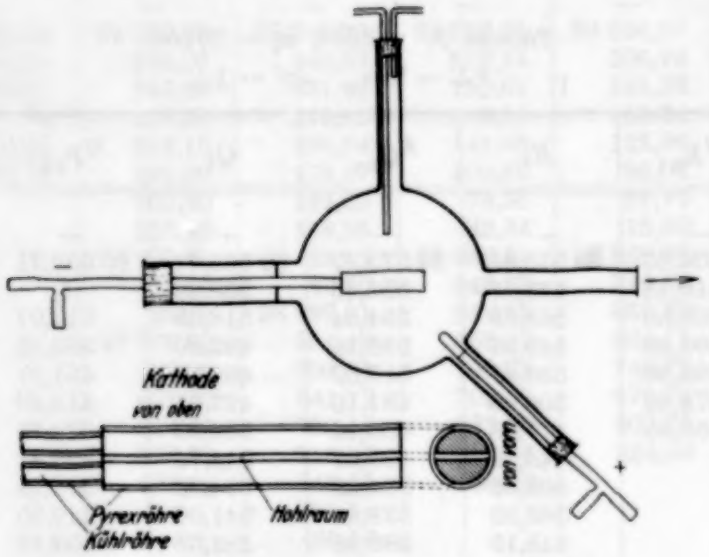


Fig. 1. Entladungsrohr.

Die Analyse. Die analysierten Banden sind im Ultraviolett in demselben Gebiet wie die Chlorwasserstoffbanden gelegen, nämlich zwischen 3000 und 4000 Å. Sie zeigen eine auffallende Gleichheit mit den Chlorwasserstoffbanden. Wie diese sind sie sämtlich nach Rot abschattiert und haben keine deutlichen Kanten. Auch können sie in ein $^2\Sigma - {}^2\Pi_i$-System eingeordnet werden. Bis jetzt sind vier Einzelbanden analysiert worden, die zwei und zwei Dublette sind. Die Dublettenaufspaltung beträgt 2653 cm^{-1}, während sie bei den Chlorwasserstoffbanden den erheblich kleineren Wert 644 cm^{-1} hat. Mit Ausnahme der Bande λ 3762 Å sind in den Banden alle sechs Zweige gefunden. In der erwähnten Bande sind die Zweige R_2 und $^{PP}P_{12}$ allerdings sehr wenig ausgeprägt.

Von λ 3800 aufwärts liegen viele Linien, die sich noch nicht haben einordnen lassen. Kürzere Zweige scheinen hier und da vorhanden zu sein. Auch um λ 3700 treten viele kurze und recht intensive Zweige auf, die alle aus Dubletten von gleich starken Komponenten bestehen und eine gewisse Ähnlichkeit mit den vier analysierten Banden aufweisen. Das von Weizel, Wolff und Binkele beobachtete kontinuierliche Spektrum tritt auch im Hintergrund auf und hat im übrigen natürlich einen ungünstigen Einfluß auf die Messungen. Die gemessenen Banden sind besonders rein von Atom-

linien, nur ein paar starke Kupferlinien wirken störend. Ein Isotopieeffekt ist nicht mit Sicherheit festgestellt worden.

In den Tabellen, in denen Messungen und Kombinationsdifferenzen enthalten sind, sind überall Mullikens Bezeichnungen verwendet worden.

Tabelle 1. λ 3272, $\nu_0 = 30556$.
$^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$. ($v' = 1$.)

J	$^RR_{21}$	R_1	$^RQ_{21}$	Q_1	$^QP_{21}$	P_1
$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
$^3/_2$	30 606,07	30 578,82	30 573,57	30 555,21	30 552,21	30 543,08
$^5/_2$	610,15	573,57	566,46	538,96	[1])	515,74
$^7/_2$	609,59	563,85	554,64	518,25	511,07	483,46
$^9/_2$	603,99	549,37	538,28	492,80	483,46	446,92
$^{11}/_2$	593,86	530,07	517,07	462,58	451,27	405,62
$^{13}/_2$	578,82	506,40	491,10	427,51	414,28	359,70
$^{15}/_2$	558,89	477,83	460,62	387,99	372,76	309,20
$^{17}/_2$		443,72	425,07	343,74	326,41	254,01
$^{19}/_2$		405,62	384,89	294,78	275,48	194,28
$^{21}/_2$		363,03	339,80	241,06	219,85	129,90
$^{23}/_2$		315,13	289,98	182,68	159,42	60,87
$^{25}/_2$		262,31	235,28	119,46	94,24	29 987,21
$^{27}/_2$			175,70	51,55	24,37	908,91
$^{29}/_2$			111,06	29 978,71	29 949,54	29 825,90
$^{31}/_2$						738,06

Tabelle 2. λ 3582, $\nu_0 = 27903$.
$^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$. ($v' = 1$.)

J	R_2	$^QR_{12}$	Q_2	$^PQ_{12}$	P_2	$^PP_{12}$
$^1/_2$	27 928,69	27 912,64	27 909,54	27 898,35	—	—
$^3/_2$	936,47	913,15	980,03	885,75	27 882,53	
$^5/_2$	939,22	908,85	901,69	868,09	862,97	27 850,89
$^7/_2$	937,21	899,80	890,58	845,87	838,72	819,57
$^9/_2$	930,26	885,75	874,67	818,90	809,71	783,42
$^{11}/_2$	918,45	867,20	853,94	787,09	775,90	742,59
$^{13}/_2$	901,69	843,66	828,42	750,60	737,39	697,05
$^{15}/_2$	880,26	815,31	798,07	709,32	694,03	646,74
$^{17}/_2$		782,08	762,82	663,13	645,92	591,75
$^{19}/_2$		743,91	722,67	612,31	593,03	531,92
$^{21}/_2$		700,83	677,59	556,63	535,39	467,68
$^{23}/_2$		652,80	627,63	496,11	472,91	398,27
$^{25}/_2$		599,88	572,68	430,79	405,63	
$^{27}/_2$		541,84	512,73	360,57	333,55	
$^{29}/_2$			447,92	285,57	256,51	
$^{31}/_2$			377,96		174,74	

[1]) Durch die starke Cu-Linie λ 3274 überlagert.

Tabelle 3. λ 3421, $\nu_0 = 29227$.
$^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$. ($v' = 0$.)

J	${}^{RR}R_{21}$	R_1	${}^{R}Q_{21}$	Q_1	${}^{Q}P_{21}$	P_1
$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
$^3/_2$	29 280,43	29 252,02	29 246,39	29 227,35	29 224,27	29 214,52
$^5/_2$	286,61	248,09	240,82	212,15	206,76	187,61
$^7/_2$	288,21	240,82	231,12	192,69	185,38	156,59
$^9/_2$	285,55	228,58	217,03	169,16	159,71	121,47
$^{11}/_2$	278,62	212,15	198,74	141,48	129,96	82,20
$^{13}/_2$	267,77	191,90	176,27	109,62	96,01	38,79
$^{15}/_2$		167,30	149,56	73,55	57,79	28 991,28
$^{17}/_2$		138,42	118,56	33,34	15,50	939,62
$^{19}/_2$		105,21	83,33	28 988,89	28 968,98	883,87
$^{21}/_2$		67,65	43,70	940,25	918,24	824,11
$^{23}/_2$		25,83	28 999,81	887,35	863,32	760,02
$^{25}/_2$		28 979,60	951,48	830,17	804,11	691,85
$^{27}/_2$		929,07	898,81	768,75	740,72	619,64
$^{29}/_2$		873,82	841,72	702,96	672,91	543,10
$^{31}/_2$		814,29	780,16	632,90	600,73	462,49
$^{33}/_2$		750,31	713,97	558,66	524,44	378,03
$^{35}/_2$		681,84	643,63	480,53		288,80
$^{37}/_2$			568,54			
$^{39}/_2$			488,76			

Tabelle 4. λ 3762, $\nu_0 = 26574$.
$^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$. ($v' = 0$.)

J	R_2	${}^{Q}R_{12}$	Q_2	${}^{PP}Q_{12}$	P_2	${}^{PP}P_{12}$
$^1/_2$		26 584,59	26 581,43	26 569,75	—	
$^3/_2$		586,07	580,87	557,61	26 554,29	
$^5/_2$		583,34	576,30	541,13	535,70	
$^7/_2$		576,30	566,87	520,34	513,02	
$^9/_2$		564,92	553,36	495,33	485,95	
$^{11}/_2$		549,22	535,70	466,07	454,58	
$^{13}/_2$		529,21	513,02	432,59	418,98	
$^{15}/_2$		504,86	487,10	394,81	379,10	
$^{17}/_2$		476,10	456,22	352,72	334,92	
$^{19}/_2$		442,97	421,03	306,38	286,51	
$^{21}/_2$		405,43	381,44	255,79	233,78	
$^{23}/_2$		363,48	337,40	200,43	176,78	
$^{25}/_2$		316,97	288,93	141,36	115,42	
$^{27}/_2$		266,07	235,91	77,79	49,74	
$^{29}/_2$		210,63	178,38			
$^{31}/_2$		150,57	116,43			
			50,42			

Betreffs des Zusammenhanges zwischen diesen und den von Kulp verwendeten wird auf Zusammenstellungen von Weizel in Handbuch der Experimentalphysik verwiesen. Hier sollen nur die mit Mullikens Be-

zeichnungen geltenden Beziehungen zwischen den Wellenzahlen und den Termwerten für ein vollständiges $^2\Sigma - {}^2\Pi$-System mitgeteilt werden. Sie sind:

$$\left.\begin{aligned} R_2 &= T_2'(J+1) - T_{2d}''(J) \\ {}^QR_{12} &= T_1'(J+1) - T_{2c}''(J) \\ Q_2 &= T_2'(J) - T_{2c}''(J) \\ {}^PQ_{12} &= T'(J) - T_{2d}''(J) \\ P_2 &= T_2'(J-1) - T_{2d}''(J) \\ {}^{PP}P_{12} &= T_1'(J-1) - T_{2c}''(J) \end{aligned}\right\} \; {}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$$

$$\left.\begin{aligned} {}^{RR}R_{21}(J) &= T_2'(J+1) - T_{1c}''(J) \\ R_1(J) &= T_1'(J+1) - T_{1d}''(J) \\ {}^RQ_{21}(J) &= T_2'(J) - T_{1d}''(J) \\ Q_1(J) &= T_1'(J) - T_{1c}''(J) \\ {}^QP_{21}(J) &= T_2'(J-1) - T_{1c}''(J) \\ P_1(J) &= T_1'(J-1) - T_{1d}''(J) \end{aligned}\right\} \; {}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi_{3/2}$$

Aus diesem Schema erhaltene Kombinationsdifferenzen sind in den Tabellen 5 und 6 aufgeführt. Sie zeigen unter anderem, daß zwei verschiedene Anfangszustände (mit verschiedenen Kernschwingungszahlen) vorhanden sind, im folgenden mit $v' = 0$ und $v' = 1$ vorläufig bezeichnet; $v' = 0$ soll der langwelligen Bande entsprechen. Der Endzustand dagegen ist gemeinsam.

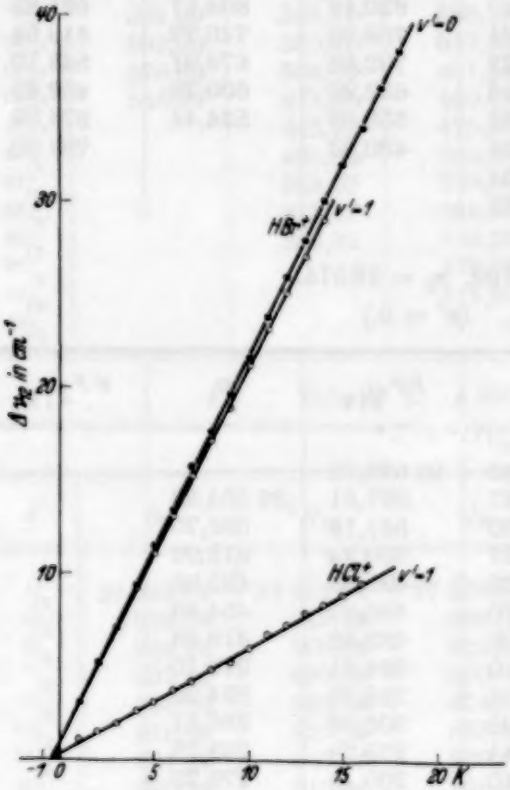


Fig. 2. Die Spinaufspaltung in $^2\Sigma$.

Die Kopplungskonstante A ist 2683,7 cm^{-1}, und der Wert von A/B wird daher relativ groß (betreffs der B-Werte siehe unten). Man kann also erwarten, daß der $^2\Pi$-Term Hunds Fall a relativ nahe liegt.

Die Spinaufspaltung $\Delta\nu_{12} = T_1'(K+\frac{1}{2}) - T_2'(K+\frac{1}{2})$ in $^2\Sigma$ kann direkt aus den Tabellen 5 und 6 erhalten werden. Die Fig. 2, die eine graphische Darstellung der Aufspaltung ist, zeigt, daß sie für die zugänglichen Rotationszahlen mit diesen linear variiert. Man kann also schreiben:

$$T_1'(K+\tfrac{1}{2}) - T_2'(K-\tfrac{1}{2}) = \gamma'(K+\tfrac{1}{2}).$$

Es ergibt sich:

$$\gamma_{v'=0} = 2{,}08 \text{ cm}^{-1},$$

$$\gamma_{v'=1} = 2{,}01 \text{ cm}^{-1}.$$

Auch die Λ-Aufspaltung in dem $^2\Pi$-Term kann aus den Tabellen berechnet werden. Sie wird gemessen durch die Differenzen $\Delta\nu_{1dc} = [T''_{1d}(J+1) - T''_{1c}(J)] - [T''_{1c}(J+1) - T''_{1d}(J)]$ für den unteren und $\Delta\nu_{2dc}\,[T''_{2d}(J+1) - T''_{2c}(J)] - [T''_{2c}(J+1) - T''_{2d}(J)]$ für den oberen Term. In $^2\Pi_{3/2}$ ist sie kaum bemerkbar — die Tabellenwerte zeigen nur eine schwache Tendenz zur Differenzierung für höhere J-Werte. Der Verlauf dieser Aufspaltung ist aus Mittelwerten berechnet und in Fig. 3 graphisch dargestellt.

In $^2\Pi_{1/2}$ dagegen ist die Aufspaltung sehr groß. Fig. 3 stellt sie für diesen Fall dar. Wird sie gleich $2p\,(J+\frac{1}{2}) + \text{const}$ gesetzt, so bekommt p den Wert:

$$p = 2{,}03\ \text{cm}^{-1}.$$

Es liegt so hier (wie bei HCl^+) ein Fall vor, wo $\gamma \simeq p$ ist (eine Bedingung „pure Precession" nach van Vleck).

In den Figuren sind auch ein paar Kurven nach Kulps Messungen von HCl^+ eingezeichnet, um eine qualitative Vergleichung zu ermöglichen.

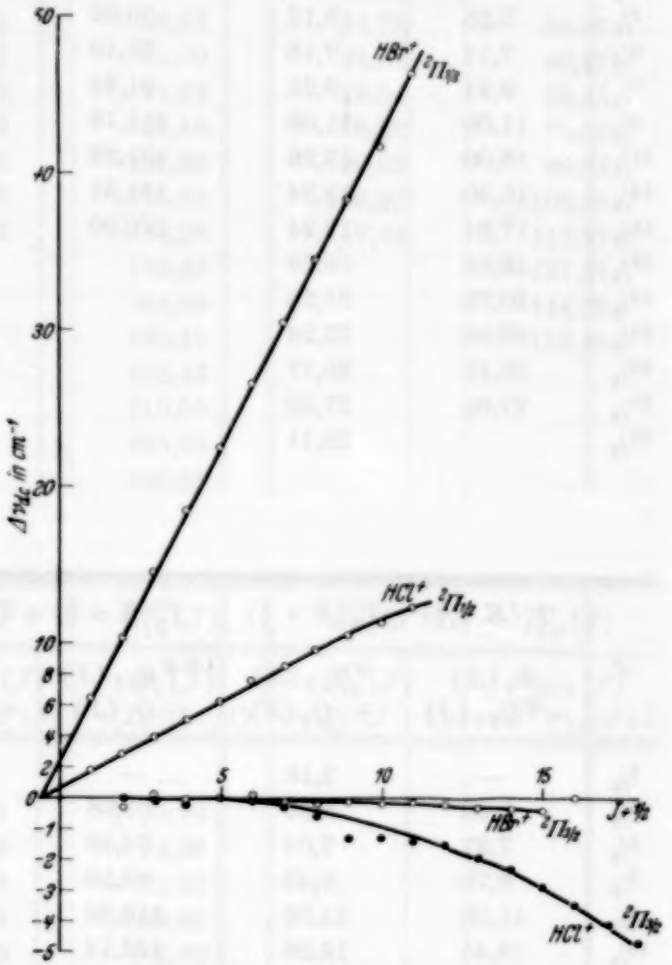


Fig. 3. Die Λ-Aufspaltung in $^2\Pi$.

Eine weitere Vergleichung dieser beiden Moleküle kann erst gemacht werden, nachdem die Kernschwingungszahlen der Banden festgestellt worden sind. Die Intensität der Banden spricht natürlich dafür, daß sie (0, 0)- und (1, 0)-Banden darstellen, ist aber nicht entscheidend. Aber es scheint möglich zu sein, durch Untersuchung von Bromdeuterium Auskunft zu erhalten, und Aufnahmen davon sind daher geplant. Es dürfte auch möglich sein, in höheren Ordnungen die Isotopieeffekte wahrzunehmen und dadurch den Ursprung des Spektrums sicherer festzustellen.

Tabelle 5.

J	$T_1'(K+\frac{1}{2}) - T_2'(K-\frac{1}{2})$		$T_2'(K+\frac{1}{2}) - T_1'(K-\frac{1}{2})$		$T_{1c}''(J+1) - T_{1d}''(J)$	
	$R_1(J)$ $-{}^{R}Q_{21}(J)$	${}^{Q}R_{12}(J)$ $-Q_2(J)$	${}^{RR}R_{21}(J)$ $-Q_1(J)$	$R_2(J)$ $-{}^{P}Q_{12}(J)$	$R_1(J)$ $-Q_1(J+1)$	${}^{R}Q_{21}(J)$ $-{}^{Q}P_{21}(J+1)$
$^1/_2$	—	3,10	—	30,34	—	—
$^3/_2$	5,25	5,12	50,86	50,72	39,86	
$^5/_2$	7,11	7,16	71,19	71,13	55,32	55,39
$^7/_2$	9,21	9,22	91,34	91,34	71,05	71,18
$^9/_2$	11,09	11,08	111,19	111,36	86,79	87,04
$^{11}/_2$	13,00	13,26	131,28	131,36	102,56	102,79
$^{13}/_2$	15,30	15,24	151,31	151,09	118,41	118,34
$^{15}/_2$	17,21	17,24	170,90	170,94	134,09	134,21
$^{17}/_2$	18,65	19,26			148,94	149,59
$^{19}/_2$	20,73	21,24			164,56	165,00
$^{21}/_2$	23,23	23,24			180,35	180,38
$^{23}/_2$	25,15	25,17			195,67	195,74
$^{25}/_2$	27,03	27,20			210,76	210,91
$^{27}/_2$		29,11				226,16

Tabelle 6.

J	$T_1'(K+\frac{1}{2}) - T_2'(K+\frac{1}{2})$		$T_2'(K+\frac{1}{2}) - T_1'(K-\frac{1}{2})$		$T_{1c}''(J+1) - T_{1d}''(J)$	
	$R_1(J)$ $-{}^{R}Q_{21}(J)$	${}^{Q}R_{12}(J)$ $-Q_2(J)$	${}^{RR}R_{21}(J)$ $-Q_1(J)$	$R_2(J)$ $-{}^{P}Q_{12}(J)$	$R_1(J)$ $-Q_1(J+1)$	${}^{R}Q_{21}(J)$ $-{}^{Q}P_{21}(J+1)$
$^1/_2$	—	3,16	—		—	—
$^3/_2$	5,63	5,20	53,08		39,87	39,63
$^5/_2$	7,27	7,04	74,46		55,40	55,44
$^7/_2$	9,70	9,43	95,52		71,66	71,41
$^9/_2$	11,55	11,56	116,39		87,10	87,07
$^{11}/_2$	13,41	13,52	137,14		102,53	102,73
$^{13}/_2$	15,63	16,19	158,15		118,35	118,48
$^{15}/_2$	17,74	17,76			133,96	134,06
$^{17}/_2$	19,86	19,88			149,53	149,58
$^{19}/_2$	21,88	21,94			164,96	165,09
$^{21}/_2$	23,95	23,99			180,30	180,38
$^{23}/_2$	26,02	26,08			195,66	195,70
$^{25}/_2$	28,12	28,04			210,85	210,76
$^{27}/_2$	30,26	30,16			226,11	225,90
$^{29}/_2$	32,10	32,25			240,92	240,99
$^{31}/_2$	34,13	34,14			255,63	255,72
$^{33}/_2$	36,34				269,78	
$^{35}/_2$	38,21					

$^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$. ($v' = 1$.)

$T''_{2d}(J+1) - T''_{2c}(J)$		$T''_{1d}(J+1) - T''_{1c}(J)$		$T_{2c}(J+1) - T''_{2d}(J)$	
$^{Q}R_{12}(J)$ $-\,{}^{P}Q_{12}(J+1)$	$Q_2(J)$ $-\,P_2(J+1)$	$^{RR}R_{21}(J)$ $-\,{}^{R}Q_{21}(J+1)$	$Q_1(J)$ $-\,P_1(J+1)$	$R_2(J)$ $-\,Q_2(J+1)$	$^{P}Q_{12}(J)$ $-\,{}^{PP}P_{12}(J+1)$
26,89	27,01	—	—	20,66	—
45,06	45,06	39,61	39,47	34,78	34,86
62,98	62,97	55,51	55,50	48,64	48,52
80,90	80,87	71,31	71,33	62,54	62,45
98,66	98,77	86,92	87,18	76,32	76,31
116,60	116,55	102,76	102,88	90,03	90,04
134,34	134,39	118,20	118,31	103,62	103,86
152,18	152,15	133,82	133,98	117,44	117,57
169,77	169,79		149,46		131,21
187,28	187,28		164,88		144,63
204,72	204,68		180,19		158,36
222,01	222,00		195,47		
239,31	239,13		210,55		
256,27	256,22		225,65		
	283,18		240,65		

$^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$. ($v' = 0$.)

$T''_{2d}(J+1) - T''_{2c}(J)$		$T''_{1d}(J+1) - T''_{1c}(J)$		$T_{2c}(J+1) - T''_{2d}(J)$	
$^{Q}R_{12}(J)$ $-\,{}^{P}Q_{12}(J+1)$	$Q_2(J)$ $-\,P_2(J+1)$	$^{RR}R_{21}(J)$ $-\,{}^{R}Q_{21}(J+1)$	$Q_1(J)$ $-\,P_1(J+1)$	$R_2(J)$ $-\,Q_2(J+1)$	$^{P}Q_{12}(J)$ $-\,{}^{PP}P_{12}(J+1)$
26,98	27,04	—	—		
44,94	45,17	39,61	39,74		
63,00	63,28	55,49	55,56		
80,97	80,92	71,18	71,22		
98,85	98,78	86,81	86,96		
116,63	116,72	102,35	102,69		
134,40	133,92	118,21	118,34		
152,14	152,18		133,93		
169,72	169,71		149,47		
187,18	187,25		164,78		
205,00	204,66		180,23		
222,12	221,98		195,50		
239,18	239,19		210,53		
			225,65		
			240,47		
			254,87		
			269,86		

Molekülkonstanten. Auf gewöhnliche Weise berechnete B-Werte sind in der Tabelle 7 aufgeführt. Diese enthält auch die aus den B-Werten errechneten Werte der Trägheitsmomente und Kernabstände für die verschiedenen Zustände.

Tabelle 7.

	$\Sigma\,(v'=0)$	$\Sigma\,(v'=1)$	$\Pi_{1/2}$	$\Pi_{3/2}$
B (cm^{-1})	5,85	5,60	7,98	7,93
I ($g\,cm^2$)	$4{,}72 \cdot 10^{-40}$	$4{,}94 \cdot 10^{-40}$	$3{,}47 \cdot 10^{-40}$	$3{,}49 \cdot 10^{-40}$
r (cm)	$1{,}70 \cdot 10^{-8}$	$1{,}74 \cdot 10^{-8}$	$1{,}45 \cdot 10^{-8}$	$1{,}46 \cdot 10^{-8}$

Der Chef des hiesigen Instituts, Herr Prof. Erik Hulthén, hat diese Untersuchung angeregt und kräftig gefördert. Für seine reichliche Hilfe und sein stets liebenswürdiges Entgegenkommen danke ich herzlichst. Herrn Dozent Dr. phil. R. Rydberg sowie Herrn phil. lic. Erik Svensson bin ich ebenfalls zu vielem Dank verpflichtet für wertvolle Ratschläge bei der experimentellen Arbeit bzw. der Analyse.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, März 1935.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Das elektrisch erregte Phosphoreszenzleuchten dünner Schichten von Al_2O_3 in Abhängigkeit von Fremdstoffzusätzen.

Von **Hans Betz** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1935.)

Auf Al läßt sich durch elektrolytische Formierung eine äußerst homogene und dünne Oxydschicht erzeugen. Der bei Feldstärken von der Größenordnung 10^7 Volt/cm durch sie hindurchfließende Elektronenstrom regt diese Schicht zum Phosphoreszenzleuchten an. — Es wird untersucht, wie sich die Helligkeit dieses Leuchtens ändert, wenn die Oxydschicht auf Al erzeugt wird, das mit den Metallen Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti und Zn legiert ist, so daß diese Metalle in die Oxydschicht übergehen und dort unter Umständen Phosphoreszenzzentren zu bilden vermögen. — Der Zusatz von Cr, Cu, Fe oder Mg übt keinen wesentlichen Einfluß auf die Helligkeit des Leuchtens aus. Der Zusatz von Zn scheint, soweit die Versuche hierüber Aufschluß geben, die Helligkeit des Leuchtens zu vermindern. Dagegen erhöht der Zusatz von Mn die Helligkeit des Leuchtens stark. Und zwar steigt die Helligkeit zunächst mit der Größe des Zusatzes stark an und strebt alsbald einem Sättigungswert zu. Dieser übertrifft die Helligkeit des reinen Al_2O_3 um so mehr, je niedriger die Formierungsspannung und damit die Dicke der Oxydschicht ist. Bei 18 Volt Formierungsspannung ist die Sättigungshelligkeit das 20fache, bei 75 Volt nur noch das 6fache von der des reinen Al_2O_3.

Das Leuchten optisch erregter Phosphore ist in zahllosen Arbeiten behandelt. Eine außerordentliche Fülle von Material über die Abhängigkeit der Helligkeit der Phosphoreszenz von den zugesetzten Fremdstoffen ist zusammengetragen. Die Untersuchungen über das Leuchten von Phosphoren, die elektrisch dadurch zum Leuchten angeregt werden, daß Elektronen in sie hineingeschossen werden, sind bereits viel weniger zahlreich. Der Mechanismus ist in seinen Grundlagen dem der optisch erregten Phosphore analog, statt durch das einfallende Licht werden hier durch die einfallenden Elektronen Sekundärelektronen aus ihrer Ruhelage entfernt und regen bei der Rückkehr in ihre Ruhelage die Phosphoreszenzzentren zum Leuchten an.

Es ist noch eine andere Methode elektrischer Anregung möglich, die darin besteht, daß die Elektronen gezwungen werden, durch den Phosphor in gleichmäßigem Strom hindurchzuströmen. Da die Phosphore Isolatoren

sind, bedarf es dazu außerordentlicher Feldstärken, wie sie sich im allgemeinen nicht entfernt erreichen lassen. Nur in einem einzigen Falle, bei den durch die elektrolytische Ventilwirkung gebildeten Oxydschichten, ist ein derartiges elektrisches Feld von der Größenordnung 10^7 Volt/cm zu erreichen, bei dem die Elektronen die isolierende Oxydschicht mit merklicher Intensität durchströmen. Die sich dabei abspielenden außerordentlich interessanten Vorgänge sind an anderer Stelle behandelt. Es ist gezeigt worden, daß die Elektronen dabei so weit beschleunigt werden, daß sie teils selbst zum Leuchten anzuregen vermögen, teils durch Stoß sekundäre Elektronen zu befreien imstande sind. Es liegen hier also ähnliche Verhältnisse wie bei den elektrisch erregten Phosphoren, wo Elektronen in sie hineingeschossen werden, vor. Der grundsätzliche Unterschied besteht jedoch darin, daß hier die Elektronen erst im Innern der Oxydschicht, also des Phosphors, beschleunigt werden.

In einer früheren Untersuchung haben Güntherschulze und Betz[1]) das bei der Formierung eines Ventilmetalles auftretende Leuchten behandelt. Diese Versuche hatten ergeben, daß bei Aluminium, das in der Regel bei den Versuchen als Ventilmetall verwendet wurde, die Helligkeit des Leuchtens bei Beginn der Formierung mit einem Exponenten von rd. 7 der Formierungsspannung ansteigt und mit einem Exponenten unter 1 endigt. Außerdem ergaben diese Untersuchungen, daß der Helligkeitsverlauf des Leuchtens mit dem der reinen schwarzen Strahlung qualitativ gut übereinstimmt. In der Veröffentlichung wurde noch darauf hingewiesen, daß die Helligkeit in starkem Maße von den Zusätzen zum Ventilmetall abhängig ist. Eingehende Versuche hierüber wurden nicht gemacht, sondern solche einer neuen Untersuchung vorbehalten, deren Ergebnis in vorliegender Veröffentlichung mitgeteilt wird.

Die bei der Formierung eines Ventilmetalles entstehende Oxydschicht, der Träger des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Leuchtens, ist schon in mehreren früheren Untersuchungen[2]) eingehend behandelt worden. Es erübrigt sich daher, auf nähere Einzelheiten derselben einzugehen. Für die Beurteilung der nachfolgend beschriebenen Versuche sei lediglich auf eine schon in der von Güntherschulze und Betz veröffentlichten Arbeit über das Leuchten der Ventilschichten vertretene Annahme hingewiesen. Nach dieser wird das Leuchten nicht im wesentlichen durch das Oxyd

---

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **74**, 681, 1932. — [2]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ebenda **68**, 145, 1931; **71**, 106, 1931; **73**, 580, 1932; **73**, 586, 1932; **91**, 70, 1934; **92**, 367, 1934; ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931.

des Ventilmetalles, bei Aluminium Al_2O_3, hervorgerufen, sondern die im Oxyd des Ventilmetalles befindlichen Fremdkörper, und zwar teils Verunreinigungen, teils zum Ventilmetall zugesetzte Fremdstoffe, werden als Ursache hierfür angesehen. Hierbei wird angenommen, daß das Oxyd des Ventilmetalles in der gleichen Weise mit den Oxyden der Verunreinigungen oder Zusätzen versetzt ist, wie das Ventilmetall mit dem Metall der Verunreinigungen oder Zusätzen.

Die Untersuchungen wurden mit verschiedenartig legierten Aluminiumblechen ausgeführt, die von dem Lautawerk der Vereinigten Aluminiumwerke in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurden. Das Grundmetall der Bleche war Reinaluminium. Nach einer Angabe der Herstellerfirma enthielt es an Verunreinigungen 0,05% Si und 0,05% Fe.

Die Legierungsmetalle waren Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti und Zn. Die Versuche hatten das doppelte Ziel, erstens festzustellen, welcher von diesen Zusätzen das hellste Leuchten ergab, und zweitens, wie die Helligkeit des Leuchtens von der Größe dieses besten Zusatzes abhängt. Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt: Von den einzelnen legierten Aluminiumblechen wurde die Helligkeitskurve des bei der Formierung auftretenden Leuchtens in Abhängigkeit von der Formierungsspannung bei konstanter Stromdichte aufgenommen. Diese wurden dann auf die Helligkeitskurve eines Reinaluminiumbleches als Vergleich bezogen. Für die Messungen wurden die angelieferten Bleche, die eine Oberfläche von etwa 90 qcm hatten, in kleinere Bleche von etwa 8 qcm zerschnitten. Diese wurden hiernach sehr sorgfältig gereinigt und poliert. Zur Begrenzung einer genau bekannten Oberfläche sowie zum Schutze gegen Störungen wurde 0,5 bis 1 qcm der einzelnen Bleche in verdünnter Boraxlösung bis etwa 400 Volt vorformiert. Als Elektrolyt für die Versuche selbst wurde 0,5 äq. n-Zitronensäure verwendet. Die Formierungstemperatur betrug 4 bis 6° C. Die Formierungsstromdichte war 2 mA pro qcm wirksamer Oberfläche.

Das Verfahren und die Anordnung des Photometrierens des Leuchtens ist in der eingangs der Arbeit zitierten Veröffentlichung genau beschrieben, so daß an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen zu werden braucht.

Meßergebnisse.

In den nachfolgenden Abbildungen der Helligkeitskurven sind der Übersichtlichkeit wegen die Meßpunkte der einzelnen Kurven nicht eingetragen. Jede einzelne Kurve wurde aus 16 bis 20 Meßpunkten gebildet.

Die Streuung der einzelnen Meßpunkte war zum Teil recht beträchtlich. So betrug sie bei der Helligkeitskurve des mit 3% Kupfer legierten Aluminiumbleches im Mittel $\pm$ 21%. Diese relativ hohe Streuung ist einerseits auf die Schwierigkeit des Photometrierens derart kleiner Helligkeiten, andererseits wohl auch auf einen Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die Helligkeit zurückzuführen. Letzteres ist wahrscheinlich auch die Ursache dafür, daß z. B. bei der Verwendung bereits schon einmal formierter Bleche teilweise stark abweichende Werte gemessen wurden. Die in den nachfolgenden Tabellen angeführten Werte sind den jeweiligen Kurven entnommen.

Wie schon eingangs der Arbeit erwähnt ist, sind die Helligkeitskurven der einzelnen Legierungen auf die Helligkeitskurve des Reinaluminiums bezogen. Es ist daher in den einzelnen Abbildungen die Helligkeitskurve des Reinaluminiums zum Vergleich eingezeichnet. Ebenso sind auch in den entsprechenden Tabellen die Werte der Helligkeitskurve des Reinaluminiums eingetragen.

A. Aluminium mit einem Zusatzmetall.

Zur Verfügung standen die in Tabelle 1 angeführten Materialien.

Tabelle 1.

Grundmetall	Art und Menge des Zusatzmetalles	Grundmetall	Art und Menge des Zusatzmetalles
Aluminium	0,5 % Cr	Aluminium	1,5 % Mn
„	3 % Cu	„	2 % „
„	1 % Fe	„	3 % „
„	2 % Mg	„	5 % „
„	0,5 % Mn	„	2 % Zn
„	1 % „	„	4 % „

a) Versuche an den mit Cr, Fe, Cu *und* Mg *legierten Aluminiumblechen.* Fig. 1 und Tabelle 2 zeigen das Ergebnis.

Tabelle 2.

Material	Flächenhelle $J \cdot 10^{-5}$ Lux bei einer Formierungspannung von						
	16	25	50	100	150	200	250 Volt
Al rein	4	83	1778	8220	14 200	18 840	22 910
Al + 0,5 % Cr . . .	5	110	1023	4900	10 120	13 800	17 180
Al + 3 % Cu . . .	—	108	2360	9120	13 030	14 500	14 960
Al + 1 % Fe . . .	5	98	1288	5435	8 710	11 220	13 340
Al + 2 % Mg . . .	12	156	2511	8915	13 270	16 410	18 750

Wie die Abbildung zeigt, liegen die einzelnen Kurven zum Teil oberhalb, zum Teil unterhalb der Helligkeitskurve des Reinaluminiums. Ein wesentlicher Einfluß des Zusatzmetalles läßt sich nicht feststellen. Die teilweise hoch erscheinenden Abweichungen vom Reinaluminium sind wohl auf die schon vorstehend erwähnten Meßschwierigkeiten zurückzuführen.

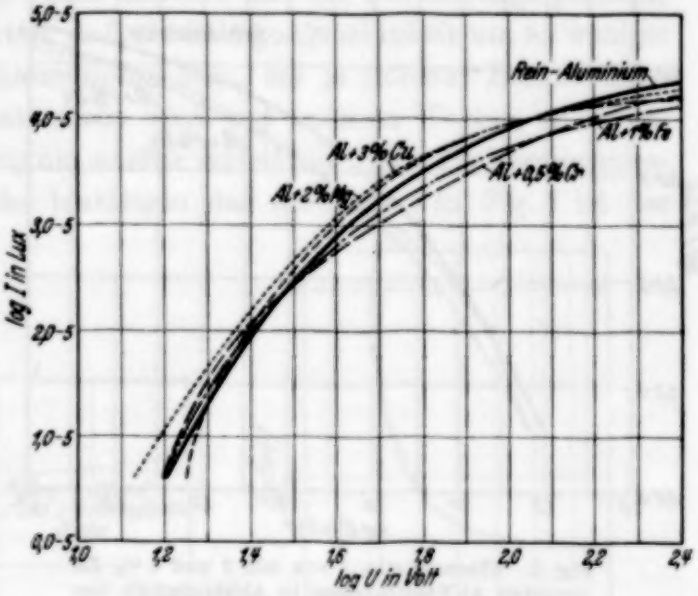


Fig. 1. Flächenhelle J verschieden legierter Al-Ventilanoden in Abhängigkeit von der Formierungsspannung.

b) Versuche an mit Zn legierten Aluminiumblechen. In Fig. 2 und Tabelle 3 ist das Ergebnis dargestellt.

Wie das Ergebnis zeigt, liegen die Helligkeitskurven der mit 2 und 4% Zink legierten Aluminiumbleche über den gesamten Formierungsbereich hin unterhalb der Helligkeitskurve des Reinaluminiums. Die Helligkeitskurve des am stärksten mit Zink versetzten Aluminiums liegt bis gegen Ende der Formierung am niedrigsten. Man hat deutlich den Eindruck, als ob der

Tabelle 3.

Material	Flächenhelle $J \cdot 10^{-5}$ Lux bei einer Formierungsspannung von						
	16	25	50	100	150	200	250 Volt
Al rein	4	83	1778	8220	14 200	18 840	22 910
Al + 2% Zn . . .	—	74	851	5015	9 660	12 450	14 290
Al + 4% Zn	—	44	803	4120	8 815	13 960	19 050

Tabelle 4.

Material	Flächenhelle $J \cdot 10^{-5}$ Lux bei einer Formierungspannung von				
	16	25	50	75	100 Volt
Al rein	4	83	1 778	4 840	8 220
Al + 0,5% Mn	33	436	5 955	18 400	33 880
Al + 1 % Mn	53	676	9 770	26 600	—
Al + 1,5% Mn	66	871	12 450	30 900	—
Al + 2 % Mn	76	891	10 470	31 270	—

Zusatz von Zink die Helligkeit des Leuchtens vermindert. Die vorliegenden Versuchsergebnisse genügen jedoch nicht, um etwas Eindeutiges darüber aussagen zu können.

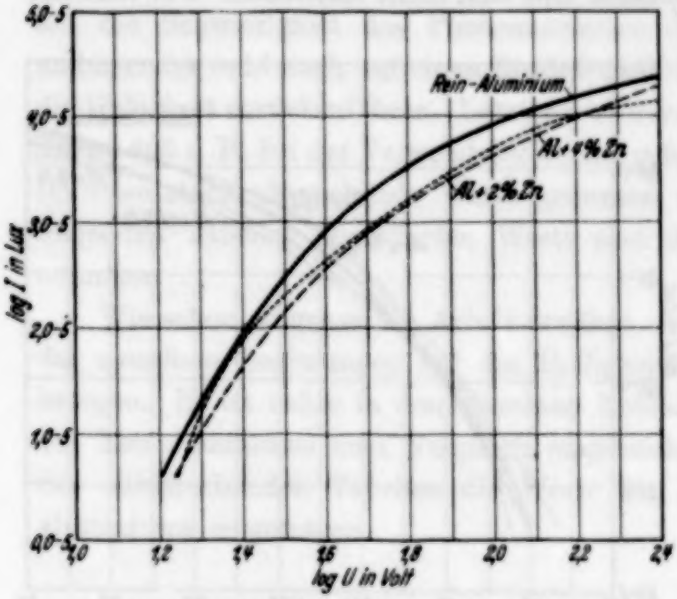


Fig. 2. Flächenhelle J von mit 2 und 4 % Zn legierten Al-Ventilanoden in Abhängigkeit von der Formierungsspannung.

c) Versuche an mit Mn legierten Aluminiumblechen. Die Fig. 3, 4 und 5 und Tabelle 4 zeigen das Ergebnis.

Fig. 3 und Tabelle 4 zeigen, daß die einzelnen Helligkeitskurven der mit verschieden starken Mn-Zusätzen legierten Bleche wesentlich höher als die Helligkeitskurve des Reinaluminiums liegen. D. h., der Zusatz von Mn erhöht wesentlich die Helligkeit des Leuchtens. Aus der Fig. 3 und Tabelle 4 kann man weiterhin erkennen, daß die Helligkeit des Leuchtens von der jeweiligen Größe des Mn-Zusatzes abhängig ist.

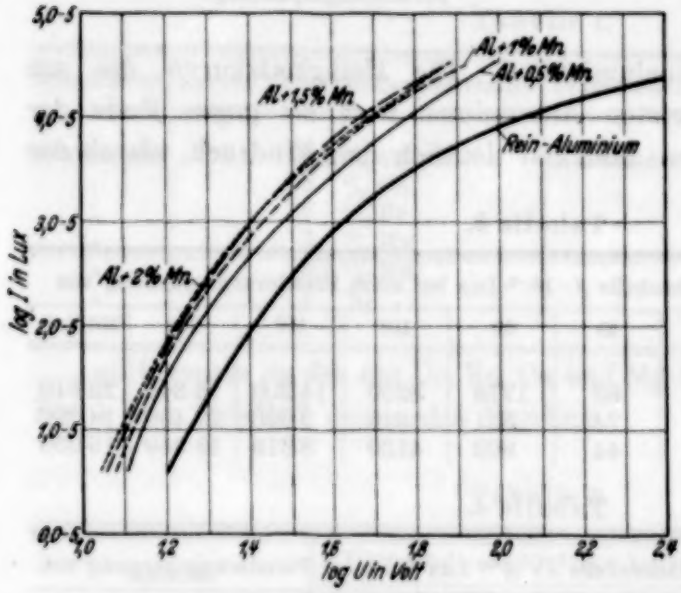


Fig. 3. Flächenhelle J von verschieden stark mit Mn legierten Al-Ventilanoden in Abhängigkeit von der Formierungsspannung.

In Fig. 4 ist dieser Zusammenhang für eine Formierungsspannung von 61 Volt dargestellt. Es zeigt sich, daß die Helligkeit des Leuchtens mit dem Mn-Gehalt anfangs stark ansteigt, dann aber sehr bald einer Sättigung zustrebt, die schon zwischen 1 und 2% Mn-Gehalt erreicht wird.

Ein ganz analoges Verhalten ist bei den Lenard-Phosphoren bekannt. Es scheint, daß sich in beiden Fällen die einzelnen Leuchtvorgänge zu

stören und damit gegenseitig zu schwächen beginnen, sobald sie zu zahlreich werden und sich dadurch gegenseitig zu nahe rücken.

Nun aber nimmt die Helligkeit des Leuchtens nach den mitgeteilten Abbildungen bei einem gegebenen Material mit der Formierungsspannung stark zu. Also ist zu erwarten, daß die Sättigungshelligkeit um so weniger oberhalb der des reinen Aluminiums liegt, bei je höherer Formierungsspannung ihr Verhältnis untersucht wird, mit anderen Worten, es ist anzunehmen, daß die Sättigung um so eher eintritt, je höher die Formierungsspannung ist. Die Versuche bestätigen das durchaus. In Fig. 5 ist der

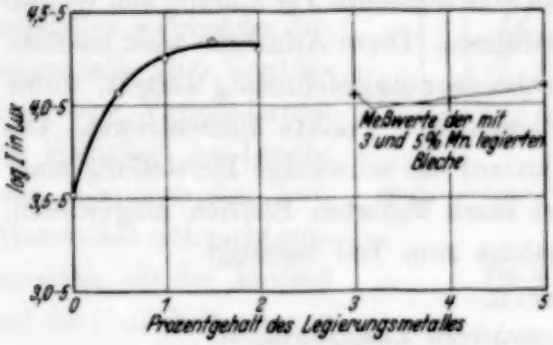


Fig. 4. Flächenhelle J von verschieden stark mit Mn legierten Al-Ventilanoden bei einer Formierungsspannung von 61 Volt.

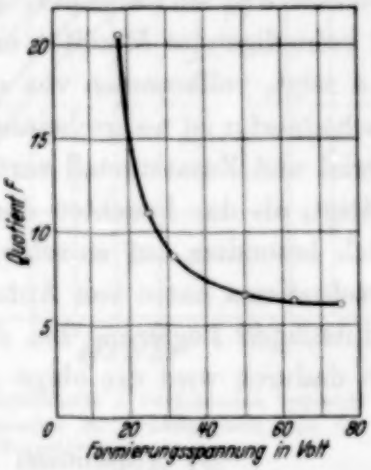


Fig. 5. Quotient F, Sättigungshelligkeit : Helligkeit des reinen Al, in Abhängigkeit von der Formierungsspannung.

Quotient F, Sättigungshelligkeit : Helligkeit des reinen Aluminiums, in Abhängigkeit von der Formierungsspannung aufgetragen. Es zeigt sich, daß F mit steigender Formierungsspannung zunächst sehr rasch abnimmt und schließlich seinen Wert nur noch wenig mit der Formierungsspannung ändert. Ferner ist zu bemerken, daß bei den Lenard-Phosphoren die zur Sättigung führende Größe des aktiven Fremdzusatzes außerordentlich viel geringer ist als bei den hier untersuchten Aluminiumblechen, und außerdem, daß die Sättigungskurve bei den Lenard-Phosphoren, im Gegensatz zur Kurve der legierten Aluminiumbleche, durch den Nullpunkt geht. Die Tatsache, daß die Kurve der mit Mn legierten Aluminiumbleche nicht durch den Nullpunkt geht, ist vielleicht darin begründet, daß bereits das mit Reinaluminium bezeichnete Material während der Formierung leuchtet. Wie schon eingangs der Arbeit erwähnt ist, hat dieses Reinaluminium noch folgende Verunreinigungen: 0,05% Si und 0,05% Fe. Wenn man annimmt, daß vollkommen reines Aluminiumoxyd, elektrisch erregt, ebenso

wie bei optischer Erregung, nicht leuchtet, so müßten die bei der Aluminiumherstellung unvermeidlichen schwachen Verunreinigungen die Ursache des während der Formierung von Reinaluminium auftretenden Leuchtens sein. Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen lassen sich jedoch hierüber keine näheren Rückschlüsse ziehen.

Für die vorstehend beschriebenen Versuche standen zunächst nur Bleche mit einem Mn-Gehalt bis zu 2% zur Verfügung. Da es von Interesse war, die Versuche auch auf stärker legierte Aluminiumbleche auszudehnen, stellten die Vereinigten Aluminiumwerke eigens Bleche mit einem Zusatz von 3 bzw 5% Mn dafür her. Die Versuche mit diesen Blechen haben leider kein befriedigendes Resultat ergeben. Die erhaltenen Werte weichen, wie Fig. 4 zeigt, vollkommen von den Meßwerten der übrigen Bleche ab. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich auf eine schlechte Verbindung von Grundmaterial und Zusatzmetall zurückzuführen. Diese Annahme wird insofern bestätigt, als das Leuchten der Bleche sehr ungleichmäßig auftrat, wobei es sich besonders auf einzelne, helleuchtende Punkte konzentrierte. Die Herstellerfirma hatte von Anfang an auf die schwierige Herstellung einer gleichmäßigen Legierung bei derart stark legierten Blechen hingewiesen. Auch dadurch wird die obige Annahme zum Teil bestätigt.

B) Aluminium mit mehreren Zusatzmetallen.

Zur Verfügung standen die in Tabelle 5 angeführten Materialien.

Tabelle 5.

Bezeichnung	Grundmetall	Art und Menge des Zusatzmetalles
AW 15 W	Al	0,44% Si; 0,25% Fe; 1,41% Mn;
Bondur V	Al	0,32% Si; 0,29% Fe; 3,97% Cu; 0,33% Mn; 0,57% Mg.
B. S. S.	Al	9% Mg; 0,5% Mn.
Pantal V	Al	0,76% Si; 0,29% Fe; 0,02% Ti; 0,77% Mn; 0,86% Mg.

Tabelle 6.

Material	Flächenhelle $J \cdot 10^{-5}$ Lux bei einer Formierungsspannung von						
	16	25	50	100	150	200	250 Volt
Al rein	4	83	1 778	8 220	14 200	18 840	22 910
AW 15 W	51	543	10 120	—	—	—	—
Bondur	—	34	841	3 935	6 840	8 915	10 120
B. S. S.	19	582	7 245	19 950	27 220	—	—
Pantal V	30	331	3 510	15 660	30 540	—	—

Fig. 6 und Tabelle 6 zeigen das Ergebnis der mit den vorstehend angeführten Materialien ausgeführten Versuche.

Wie das Ergebnis zeigt, weichen die Kurven der legierten Bleche erheblich von der des Reinaluminiums ab. Die Helligkeitskurve des mit Bondur V bezeichneten Materials liegt z. B. nicht unwesentlich unterhalb der Helligkeitskurve des Reinaluminiums. Die Kurven der übrigen Materialien dagegen liegen sämtlich oberhalb derselben. Leider läßt es sich nicht feststellen, welches der Zusatzmetalle die Verstärkung bzw. Verminderung der Helligkeit des Leuchtens hervorgerufen hat. Ebenso läßt sich nicht entscheiden, ob der Einfluß auf die Helligkeit von nur einem der zugesetzten Legierungsmetalle oder von mehreren hervorgerufen wurde. Auch bei diesen kompliziert zusammengesetzten Legierungen liegt die Kurve im Mittel bei derjenigen Legierung am höchsten, die am meisten Mn enthält, nämlich AW 15 W mit 1,41 % Mn, während die Legierung mit dem kleinsten Mn-Gehalt Bondur V mit 0,33 % Mn am niedrigsten liegt. Auch hiernach scheint also Mn für Al_2O_3 ein Phosphoreszenzzentrum von ganz besonderer Wirksamkeit zu bilden.

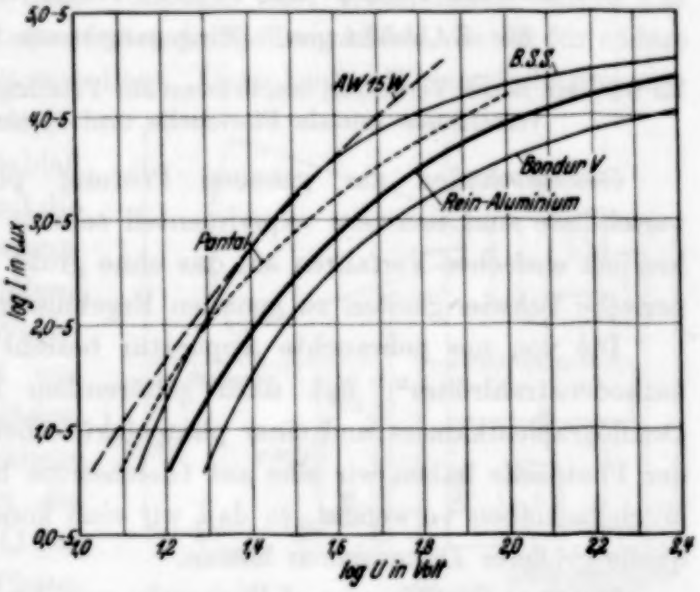


Fig. 6. Flächenhelle J verschieden legierter Al-Ventilanoden in Abhängigkeit von der Formierungsspannung.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze für weitgehende Unterstützung herzlichst zu danken. Gleichzeitig möchte ich auch dem Lautawerk der Vereinigten Aluminiumwerke für kostenlose Überlassung der Materialien meinen Dank aussprechen.

Ein neues Verfahren zur Prüfung photographischer Momentverschlüsse.

Von **J. A. M. v. Liempt** und **J. A. de Vriend** in Eindhoven (Holland).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1935.)

Es wird ein neues Verfahren beschrieben zur Prüfung photographischer Momentverschlüsse mittels Photozelle und Kathodenstrahlröhre.

Die Methoden zur genauen Prüfung photographischer Momentverschlüsse sind meistens experimentell schwer ausführbar[1]). Wir geben hier ein einfaches Verfahren an, das ohne große experimentelle oder rechnerische Schwierigkeiten zu genauen Ergebnissen führt.

Die von uns gebrauchte Apparatur besteht aus einer Hochvakuumkathodenstrahlröhre[2]) mit dazu gehörendem Netzanschlußgerät, einer Oszillographenkamera und einer photoelektrischen Zelle. Zur Beleuchtung der Photozelle haben wir eine auf Gleichstrom brennende Glühlampe mit Milchglaskolben verwendet, so daß wir eine konstante und diffuse Lichtquelle größerer Dimensionen hatten.

Zwischen Glühlampe und Photozelle war der Verschluß so angeordnet, daß die Photozelle nur von der Glühlampe beleuchtet wurde, wenn der Verschluß teilweise oder ganz geöffnet war, und daß die Beleuchtungsstärke der Photozelle erst beim völlig geöffneten Verschluß ihr Maximum erreichte. Wir benutzten eine Hochvakuumphotozelle mit Cäsiumkathode, der Photostrom dieser Photozelle ist proportional zur Beleuchtungsstärke und unabhängig von der Anodenspannung, falls diese mindestens 80 Volt beträgt. Der Photostrom ist also dieselbe Funktion der Zeit, wie die Beleuchtungsstärke der Zelle oder wie die Öffnung des Verschlusses.

Die Photozelle war mit einer Batterie von 250 Volt und einem Widerstand von 7 MΩ in Serie geschaltet. Der Photostrom erlitt beim Durchgang durch diesen Widerstand einen Potentialabfall von höchstens 150 Volt, so daß die Anodenspannung der Photozelle sich immer auf mindestens 100 Volt belief.

Der Potentialabfall war proportional dem Photostrom, also dieselbe Funktion der Zeit wie die Öffnung des Verschlusses, und wurde den Ablenk-

[1]) Für eine Übersicht siehe: Handbuch der wiss. und angew. Photographie, herausgegeben von A. Hay, Bd. II, S. 498ff. — [2]) Früher haben wir andere Messungen mit einer gasgefüllten Kathodenstrahlröhre ausgeführt, seit uns aber eine Hochvakuumröhre zur Verfügung steht, bevorzugen wir diese wegen der Abwesenheit der Nullpunktanomalien (Rec. trav. chim. **53**, 760, 1934; ZS. f. Phys. **93**, 100, 1934).

platten der Hochvakuumkathodenstrahlröhre zugeführt (für diese Messungen genügt eine Kathodenstrahlröhre mit nur einem Paar Ablenkplatten). Die Ablenkung des Leuchtfleckes auf dem Fluoreszenzschirm ist also in unserer Aufstellung dieselbe Funktion der Zeit wie die Öffnung des Verschlusses. Beide Ablenkplatten sind nach Vorschrift über Widerstände von 10 MΩ geerdet, welche einen Teil einer festen Aufstellung bilden, die wir für andere Messungen im Betrieb halten wollten. Diese beiden Widerstände sind also mit der Photozelle in Serie geschaltet. Um den Potentialabfall des Photostromes und damit die Abweichung des Fluoreszenzfleckes der übrigen Aufstellung anzupassen, wurde den Widerständen ein Widerstand von ebenfalls 10 MΩ parallelgeschaltet, so daß der wirkliche Widerstand in Serie mit der Photozelle ungefähr 7 MΩ betrug. Die Schaltung der Photozelle, der Kathodenstrahlröhre und des Netzanschlußgerätes findet man in der Fig. 1. Unten links ist die Photozelle mit Batterie und Widerständen, unten rechts das Netzanschlußgerät und oben die Kathodenstrahlröhre angeordnet.

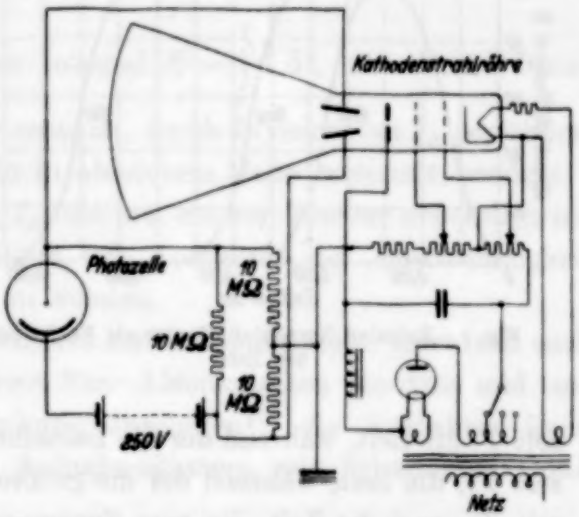


Fig. 1. Schaltungsanlage der Photozelle und Kathodenstrahlröhre.

In der Oszillographenkamera wird eine photographische Platte mittels einer Feder sehr schnell hinter einer lichtstarken Linse abgeschossen, wodurch eine mechanische Zeitablenkung bewirkt wird. Die Zeitmarkierung erfolgt durch Photographierung zusammen mit einer kleinen Neonlampe bei 50 Hz Wechselstrom. Mittels eines einfachen Apparates (eine Art Synchronisators) wird gleichzeitig mit der Auslösung der Feder des Verschlusses ein elektrischer Kontakt betätigt, der einen Elektromagneten einschaltet, durch welchen wiederum der Auslösehebel der Oszillographenkamerafeder abgeworfen wird. Das erhaltene Oszillogramm gibt dann unmittelbar die Kurve der Verschlußöffnung als Funktion der Zeit an; nur nimmt die Einheit der Zeitskale mit der Länge ab, doch ist dies leicht in regelmäßige Zeiteinheiten umzurechnen.

Wir untersuchten nur einen Verschluß, einen Zentralverschluß mit Räderwerk, vier Lamellen und einem Durchmesser von 43 mm. Die Einstellung auf die zu prüfenden Momentgeschwindigkeiten geschah genau

auf die Merkzeichen, die am Einstellrad des Verschlusses angegeben sind. Wir stellten ein auf $^1/_{200}$, $^1/_{100}$, $^1/_{50}$, $^1/_{25}$, $^1/_{10}$ und $^1/_5$ sec, die Blende war immer voll geöffnet. Die gewonnenen Oszillogramme geben wir in Fig. 2 nur für $^1/_{200}$, $^1/_{100}$ und $^1/_{50}$ sec, die anderen sind länger und haben dieselbe Öffnungs- und gleichförmige Schließungskurve.

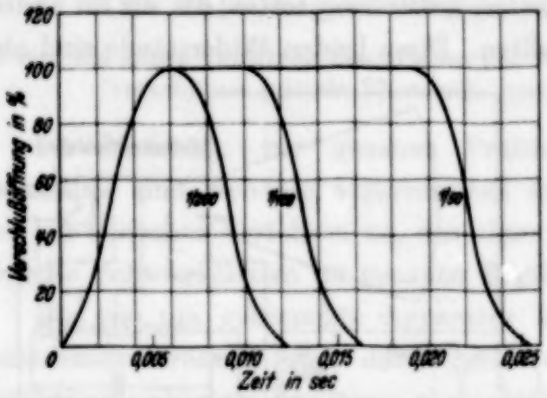


Fig. 2. Relative Verschlußöffnung als Funktion der Zeit.

Das Öffnen und das Schließen des Verschlusses sind für alle Momentgeschwindigkeiten dieselben, nur die Zeit der größten Öffnung ist verschieden.

Wir nennen nach Naumann[1]) die Zeit von der ersten bis zum Verschwinden der letzten unendlich kleinen Öffnung, die Gesamtbeleuchtungszeit T, die Zeit, während der die Lamellen auseinandergehen, die Öffnungszeit T_1, die Zeit, während der die größte Öffnung gewahrt bleibt, die Aufzeit T_2, und die Zeit, die zum Zusammengehen der Lamellen erforderlich ist, die Schlußzeit T_3; und ebenfalls nach Naumann die sogenannte äquivalente Beleuchtungszeit des Verschlusses

$$A = \frac{E}{I_0},$$

worin E der gesamten während der Zeit T durchgelassenen Lichtmenge gleich ist, und I_0 der während der Aufzeit durchgelassene Lichtstrom ist. Dabei ist

$$E = \int_0^T I \, dt,$$

wo I die im Zeitelement durchgelassene Lichtmenge oder auch die Verschlußöffnung zur Zeit t ist; der Wirkungsgrad des Verschlusses $\eta = \frac{A}{T}$ ist im Idealfalle 1.

Wir können mit Hilfe dieser Benennung unsere völlig reproduzierbaren Ergebnisse, welche, wie schon erwähnt, nur für die ganz geöffnete Blende gelten, auch in der Tabelle 1 angeben.

Auch hieraus ist die Abnahme von η bei kleineren Belichtungszeiten deutlich ersichtlich.

---

[1]) H. Naumann, ZS. f. wiss. Photogr. **22**, 214, 1924.

Tabelle 1. (Sekunden.)

Einstellung	T_1	T_2	T_3	T	A	η
0,005	0,006	0,000	0,007	0,013	0,0065	0,50
0,01	0,006	0,004	0,007	0,017	0,0105	0,62
0,02	0,006	0,013	0,007	0,026	0,0205	0,78
0,04	0,006	0,033	0,007	0,046	0,0395	0,86
0,10	0,006	0,220	0,007	0,233	0,228	0,98
0,20	0,006	0,226	0,007	0,239	0,233	0,98

Wir haben nun A aus dem Integral $E = \int_0^T I \, dt$, das durch Planimetrierung der Kurve zu bestimmen ist, durch Division mit I_0 berechnet; die Öffnungen I haben wir nicht in absolutem Maße bestimmt, sondern I ausgedrückt in Bruchteilen von I_0, wie aus unseren Kurven ersichtlich ist.

Wir meinen, diesen Verschluß mit Ausnahme der Geschwindigkeit bei $^1/_{10}$ sec als gut bezeichnen zu können.

Wenn keine Oszillographenkamera zur Verfügung steht, kann man auch eine Kathodenstrahlröhre mit zwei Paar Ablenkplatten benutzen und eine einmalige elektrische Zeitablenkung anwenden[1]), die Aufnahme kann dann mit einer gewöhnlichen Aufnahmekamera mit lichtstarker Optik geschehen.

Die weitere Ausarbeitung dieses Verfahrens, das uns nur beiläufig interessierte, auch für Schlitzverschlüsse (z. B. indem wir die Photozelle auf eine geringere Breite als den zu prüfenden Schlitz abblenden), und die Prüfung mehrerer Verschlüsse glauben wir anderen Fachgenossen, welche mehr Interesse an den Kenntnissen der genauen Verschlußzeiten haben, überlassen zu dürfen. Es versteht sich von selbst, daß sich die Zahlen der Tabelle besonders für größere Verschlußgeschwindigkeiten bei teilweise geschlossener Blende ändern. Es ist weiter interessant zu bemerken, daß die Verschlußöffnungskurven bei weit geöffneter Blende für Geschwindigkeiten von $^1/_{50}$ sec und kleiner große Ähnlichkeit haben mit den Lichtstromzeitkurven von modernen geschlossenen Blitzlampen, wie z. B. Vakublitz und Photofluxlampen[2]).

Eindhoven (Holland), April 1935, Physikal.-Chem. Laboratorium der Philip's Glühlampen A. G.

[1]) M. von Ardenne, Die Kathodenstrahlröhre, S. 200. Berlin, Jul. Springer, 1933. — [2]) O. Reeb, ZS. f. wiss. Photogr. **34**, 77, 1935; J. A. M. v. Liempt u. J. A. de Vriend, Rev. d'Opt. **14**, 18, 1935.

Zur Quantenelektrodynamik.

I. Eichinvariante Quantelung.

Von **P. Jordan** in Rostock.

(Eingegangen am 27. April 1935.)

Es wird die Möglichkeit gezeigt, alle nicht eichinvarianten Größen gänzlich aus der Theorie zu eliminieren.

§ 1. Nach der Methode der zweiten Quantelung beschreibt man ein Mehrkörperproblem mit äquivalenten Teilchen durch eine Matrix-Wellenfunktion $\psi(\mathfrak{r})$, die den Vertauschungsregeln

$$\left.\begin{aligned} \psi^\dagger(\mathfrak{r})\,\psi(\mathfrak{r}') \pm \psi(\mathfrak{r}')\,\psi^\dagger(\mathfrak{r}) &= \pm\,\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'), \\ \psi(\mathfrak{r})\,\psi(\mathfrak{r}') \pm \psi(\mathfrak{r}')\,\psi(\mathfrak{r}) &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

genügt, wobei im Fermischen Falle die oberen, im Boseschen die unteren Vorzeichen gelten.

Nach den Ergebnissen einer kürzlich vorgelegten Arbeit[1]) kann man jedoch an Stelle der $\psi(\mathfrak{r})$ mit Vorteil die *bilinearen Ausdrücke*

$$R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = \psi^\dagger(\mathfrak{r})\,\psi(\mathfrak{r}') \tag{2}$$

benutzen, unter denen insbesondere die *örtliche Teilchendichte*

$$N(\mathfrak{r}) = R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}) \tag{3}$$

enthalten ist: *Ohne* die $\psi(\mathfrak{r})$ selber überhaupt zu benutzen, kann man das System der Matrizen $R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')$ kennzeichnen durch die Vertauschungsregeln

$$\begin{aligned} &[R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'),\ R(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}''')] \\ &= \delta(\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}')\,R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}''') - \delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}''')\,R(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}') \end{aligned} \tag{4}$$

und die weiteren Relationen

$$\begin{aligned} &R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\,R(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}''') \pm R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}''')\,R(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}') \\ &= \delta(\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}')\,R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}''') \pm \delta(\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}''')\,R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'); \end{aligned} \tag{5}$$

$$R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')^\dagger = R(\mathfrak{r}',\mathfrak{r}). \tag{6}$$

In (5) sind wieder die oberen Vorzeichen im Fermischen Falle und die unteren im Boseschen zu nehmen.

---

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **94**, 531, 1935. Bezüglich einer dort offen gebliebenen Beweislücke vgl. den Anhang der vorliegenden Note.

Diese Beziehungen (4), (5), (6) sind übrigens, wie ich inzwischen gefunden habe, nicht unabhängig: *Es genügt*, (5) *und* (6) *zu postulieren*; man bekommt dann (4) von selbst als Folgerung. Das soll im Anhang der vorliegenden Note gezeigt werden.

Die Tatsache, daß eine solche Umformulierung des Problems (1) in das Problem (5), (6) möglich ist, scheint bedeutungsvoll für eine Reihe bislang ungeklärter Probleme der Quantenelektrodynamik. In der vorliegenden Note soll insbesondere das Problem der *Eichinvarianz* der Feldgleichungen einer erneuten Betrachtung unterzogen werden. Bekanntlich bedingt diese Eichinvarianz gewisse Schwierigkeiten für die Aufstellung der quantenelektrodynamischen Vertauschungsregeln, und diese Schwierigkeiten sind bislang nur durch recht künstliche, die Invarianzsymmetrie des Problems zunächst zerstörende und erst nachträglich wiederherstellende Kunstgriffe umgangen worden[1]).

Da nun die fraglichen Schwierigkeiten ausschließlich die *nicht eichinvarianten Feldgrößen* betreffen, so wird die ideale und einzige wirklich angemessene Methode der Behandlung des Problems darin bestehen müssen, daß man alle nicht eichinvarianten Größen völlig aus der Theorie *eliminiert*, und die eichinvarianten Größen unmittelbar durch die zwischen ihnen bestehenden Wechselbeziehungen charakterisiert. Dies Programm ist durch die Resultate der eingangs erwähnten Untersuchung durchführbar geworden.

§ 2. Zur Darlegung des Prinzips unserer Methode fassen wir den einfachsten Fall ins Auge; auf die Durchführung im Rahmen der vollständigen Quantenelektrodynamik hoffen wir zurückzukommen.

Wir rechnen mit nichtrelativistischer Mechanik der Elektronen, und denken diese lediglich der Wirkung eines „äußeren" zeitlich konstanten magnetischen Feldes $\mathfrak{H}$ von c-Zahlcharakter ausgesetzt. Die Wellenamplitude $\psi(\mathfrak{r}) = \psi(\mathfrak{r}, t)$ — deren *Eliminierung* aus der Theorie wir hernach betreiben — genügt also der Wellengleichung

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi i}\operatorname{grad} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 \psi = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t}. \tag{7}$$

Sie ist invariant gegen die Eichtransformation

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A} &= \mathfrak{A}' + \frac{hc}{2\pi e}\operatorname{grad} A, \\ \psi &= e^{iA}\psi', \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

wobei $A = A(\mathfrak{r})$ wieder eine (beliebige) c-Zahlfunktion sein soll.

[1]) W. Heisenberg u. W. Pauli, jr., ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929; **59**, 168, 1930. L. Rosenfeld, Ann. d. Phys. **5**, 113, 1930.

Wir definieren den auf Funktionen von $\mathfrak{r}$ wirkenden Operatorvektor

$$\mathfrak{D} = \frac{h}{2\pi i}\,\mathrm{grad} + \frac{e}{c}\,\mathfrak{A}, \tag{9}$$

der also die Komponenten

$$\left.\begin{aligned} D_1 &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}\,\mathfrak{A}_x, \\ D_2 &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{e}{c}\,\mathfrak{A}_y, \\ D_3 &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z} + \frac{e}{c}\,\mathfrak{A}_z \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

besitzt, und mit dessen Hilfe die Wellengleichung (7) in der Form

$$\frac{1}{2m}\,\mathfrak{D}^2\psi = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t} \tag{11}$$

geschrieben werden kann.

Gegenüber dem Operatorvektor $\mathfrak{r} = (x, y, z) = (x_1, x_2, x_3)$ hat $\mathfrak{D}$ die Vertauschungseigenschaften

$$[D_k, x_l] = \frac{h}{2\pi i}\,\delta_{kl}; \tag{12}$$

untereinander vertauschen sich die Komponenten von $\mathfrak{D}$ gemäß

$$[D_2, D_3] = \frac{he}{2\pi i c}\,\mathfrak{H}_x; \quad [D_3, D_1] = \frac{he}{2\pi i c}\,\mathfrak{H}_y; \quad [D_1, D_2] = \frac{he}{2\pi i c}\,\mathfrak{H}_z. \tag{13}$$

Die Gesamtheit der in ψ, $\psi^\dagger$ bilinearen *eichinvarianten Größen* bekommt man dann offenbar so: Es seien $G = G(\mathfrak{D}, \mathfrak{r})$, $F = F(\mathfrak{D}, \mathfrak{r})$ zwei beliebige Funktionen der Operatoren $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{r}$; und es sei

$$\left.\begin{aligned} \omega(\mathfrak{r}) &= G \cdot \psi(\mathfrak{r}), \\ \chi(\mathfrak{r}) &= F \cdot \psi(\mathfrak{r}), \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

so daß also ω, χ die Resultate der Anwendung von G und F auf ψ sind.

Dann ist

$$\sigma = \omega(\mathfrak{r})^\dagger\,\chi(\mathfrak{r}) \tag{15}$$

eichinvariant, und *jede* bilineare eichinvariante Größe ist eine *Summe* von Größen der Form (15).

Diese Größen sind aber teilweise auseinander abzuleiten. Denn es ist offenbar

$$x\sigma = \{x\omega(\mathfrak{r})\}^\dagger\,\chi(x) = \omega(\mathfrak{r})^\dagger\,\{x\chi(\mathfrak{r})\}; \tag{16}$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \{D_1\omega(\mathfrak{r})\}^\dagger \cdot \chi(\mathfrak{r}) + \omega(\mathfrak{r})^\dagger \cdot D_1\chi(\mathfrak{r}). \tag{17}$$

Nach (17) können wir *alle* eichinvarianten Größen durch Differentiation ableiten aus den Größen

$$R_F(\mathfrak{r}) = \psi^\dagger(\mathfrak{r})\,\chi(\mathfrak{r}) = \psi^\dagger(\mathfrak{r})\cdot F\psi(\mathfrak{r}). \tag{18}$$

Diese haben noch die Eigenschaft

$$R_{F_1+F_2}(\mathfrak{r}) = R_{F_1}(\mathfrak{r}) + R_{F_2}(\mathfrak{r}). \tag{19}$$

Unser Programm ist nun durchgeführt, wenn wir das Größensystem $R_F(\mathfrak{r})$ charakterisiert haben *ohne* Benutzung des Zusammenhangs mit $\psi(\mathfrak{r})$. Wir haben zu diesem Zwecke außer den bisher schon aufgeschriebenen nur eichinvariante Größen enthaltende Relationen (12), (13), (16), (17), (19) noch zu formulieren:

1. Die Vertauschungsregeln der R_F, analog zu (4),
2. die zu (5) analogen Relationen für die R_F,
3. die zu (6) analoge Relation,
4. einen gleichwertigen Ersatz für die Wellengleichung (11), in Gestalt von Gleichungen, die ebenfalls nur eichinvariante Größen enthalten.

§ 3. Die zu (6) analoge Relation sieht offenbar folgendermaßen aus: Wir bezeichnen die Größe σ in (15) mit

$$R_F^G(\mathfrak{r}) = \sigma; \tag{20}$$

wir können dann (19) verallgemeinern zu

$$\left.\begin{aligned} R_F^{G_1+G_2} &= R_F^{G_1} + R_F^{G_2},\\ R_{F_1+F_2}^{G} &= R_{F_1}^{G} + R_{F_2}^{G}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Danach kann (16), (17) in der Form

$$x R_F^G(\mathfrak{r}) = R_F^{xG}(\mathfrak{r}) = R_{xF}^G(\mathfrak{r}), \tag{22}$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} R_F^G(\mathfrak{r}) = R_F^{D_1 G}(\mathfrak{r}) + R_{D_1 F}^G(\mathfrak{r}) \tag{23}$$

geschrieben werden. An Stelle von (6) tritt jetzt

$$\{R_F^G(\mathfrak{r})\}^\dagger = R_G^F(\mathfrak{r}). \tag{24}$$

Ebenso schnell erledigt sich die Frage nach dem Ersatz für die Wellengleichung (11). Wir können nämlich *die zeitliche Ableitung jeder eichinvarianten Größe* hinschreiben:

$$2m\cdot\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} R_F(\mathfrak{r}) = R_F^{\mathfrak{D}^2}(\mathfrak{r}) + R_{F\mathfrak{D}^2}(\mathfrak{r}). \tag{25}$$

Die beiden anderen Fragen erfordern jedoch einige Vorbereitung.

Wir beweisen zunächst:

$$R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\cdot D_1^n\,\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')=\sum_{k=0}^{n}\binom{n}{k}R_{D_1^n-k}(\mathfrak{r})\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^k\frac{\partial^k}{\partial x^k}\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'). \tag{26}$$

Die erste Zeile hat nämlich bei beliebigem $f(\mathfrak{r}')$ die definierende Eigenschaft

$$\begin{aligned}\int R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\cdot D_1^n\,\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')\,f(\mathfrak{r}')\,\mathrm{d}\mathfrak{r}' &= [D_1^n\{R(\mathfrak{r}',\mathfrak{r})\,f(\mathfrak{r})\}]_{\mathfrak{r}'=\mathfrak{r}}\\ &=\sum_{k=0}^{n}\binom{n}{k}R_{D_1^n-k}(\mathfrak{r})\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^k\frac{\partial^k}{\partial x^k}f(\mathfrak{r});\end{aligned} \tag{27}$$

denn es ist offenbar

$$D_1^n\,g(x)\,f(x)=\sum_{k=0}^{n}\binom{n}{k}\{D_1^{n-k}g(x)\}\cdot\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^k f^{(k)}(x), \tag{28}$$

wie man durch Induktion erkennt. Und (27) ist auch definierende Eigenschaft für die zweite Zeile in (26). Allgemeiner wird

$$\left.\begin{aligned}R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\cdot D_3^{n''}D_2^{n'}D_1^n\,\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')&=\sum_{k=0}^{n}\sum_{k'=0}^{n'}\sum_{k''=0}^{n''}\binom{n}{k}\binom{n'}{k'}\binom{n''}{k''}\cdot\Omega;\\ \Omega&=R_{D_3^{n''}-k''\,D_2^{n'}-k'\,D_1^n-k}(\mathfrak{r})\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^{k+k'+k''}\frac{\partial^{k+k'+k''}}{\partial x^k\,\partial y^{k'}\,\partial z^{k''}}\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}').\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Nunmehr bezeichnen wir mit F', G'' die Operatoren $F(\mathfrak{D}',\mathfrak{r}'), G(\mathfrak{D}'',\mathfrak{r}'')$. Wir haben dann

$$[R_F(\mathfrak{r}),\,R_G(\mathfrak{r}'')]=\{F'G'''[R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'),\,R(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}''')]_{\mathfrak{r}'=\mathfrak{r};\,\mathfrak{r}'''=\mathfrak{r}''}\}. \tag{30}$$

Hierin setzen wir (4) ein und erhalten dann

$$[R_F(\mathfrak{r}),\,R_G(\mathfrak{r}'')]=G''\,R(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'')\cdot F\,\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'')-F\,R(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r})\cdot G''\,\delta(\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}). \tag{31}$$

Wegen (22) genügt es, den Fall

$$G=D_3^{m''}D_2^{m'}D_1^{m};\quad F=D_3^{n''}D_2^{n'}D_1^{n} \tag{32}$$

auszuführen: Wir haben dann nur (29) zweimal in (31) anzuwenden, und bekommen $[R_F(\mathfrak{r}),\,R_G(\mathfrak{r}'')]$ ausgedrückt durch $R_G(\mathfrak{r})$, $R_F(\mathfrak{r}'')$ und Ableitungen von $\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'')$.

Auf demselben Wege bekommen wir aus (5) eine Relation, welche

$$R_F^G(\mathfrak{r})\,R_L^H(\mathfrak{r})+R_F^H(\mathfrak{r})\,R_L^G(\mathfrak{r}) \tag{33}$$

bzw.

$$R_F^G(\mathfrak{r})\,R_L^H(\mathfrak{r})-R_F^H(\mathfrak{r})\,R_L^G(\mathfrak{r}) \tag{34}$$

linear durch die $R_F^K(\mathfrak{r})$ ausdrückt. Es muß dabei allerdings in Kauf genommen werden, daß rechts Koeffizienten der Gestalt

$$\left[\frac{\partial^{k+k'+k''}}{\partial x^k\,\partial y^{k'}\,\partial z^{k''}}\delta(\mathfrak{r})\right]_{\mathfrak{r}=0} \tag{35}$$

auftreten.

Diesen Übelstand kann man vermeiden durch eine etwas andere Formulierung, die zugleich einfacher als die soeben ausgeführte ist.

§ 4. Wir gebrauchen statt der Größen (2) die folgenden, welche *eichinvariant* sind:

$$\overline{R}(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = \psi^\dagger(\mathfrak{r})\,\psi(\mathfrak{r}')\,e^{-\frac{2\pi i e}{hc}\int_{\mathfrak{r}}^{\mathfrak{r}'}\mathfrak{A}\,d\mathfrak{s}}; \tag{36}$$

dabei soll

$$\int_{\mathfrak{r}}^{\mathfrak{r}'}\mathfrak{A}\,d\mathfrak{s} \tag{37}$$

das Linienintengral über $\mathfrak{A}$ auf der *geradlinigen* Strecke von $\mathfrak{r}$ nach $\mathfrak{r}'$ sein.

Man kann diese $\overline{R}$ offenbar folgendermaßen durch die R_F ausdrücken:

$$\overline{R}(\mathfrak{r},\mathfrak{r}+\mathfrak{a}) = R_{F_0}(\mathfrak{r}) \quad \text{mit} \quad F_0 = e^{\frac{2\pi i}{h}\mathfrak{a}\mathfrak{D}}. \tag{38}$$

Für diese $\overline{R}$ gelten analog zu (6), (4), (5) folgende Relationen:

$$\overline{R}(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') = \overline{R}(\mathfrak{r}',\mathfrak{r})^\dagger; \tag{I}$$

$$\begin{aligned}[\overline{R}(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'),\ \overline{R}(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}''')] = {}& \delta(\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}')\,\overline{R}(\mathfrak{r},\mathfrak{r}''')\,e^{i\omega(\mathfrak{r},\mathfrak{r}''',\mathfrak{r}')} \\ & - \delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}''')\,\overline{R}(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}')\,e^{i\omega(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}',\mathfrak{r})};\end{aligned} \tag{II}$$

$$\begin{aligned}\overline{R}(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\,\overline{R}(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}''') \pm \overline{R}(\mathfrak{r},\mathfrak{r}''')\,\overline{R}(\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}')\,e^{i\omega(\mathfrak{r},\mathfrak{r}',\mathfrak{r}'')+i\omega(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}''')} \\ = \delta(\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}')\,\overline{R}(\mathfrak{r},\mathfrak{r}''')\,e^{i\omega(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'',\mathfrak{r}''')} \\ \pm \delta(\mathfrak{r}''-\mathfrak{r}''')\,\overline{R}(\mathfrak{r},\mathfrak{r}').\end{aligned} \tag{III}$$

Dabei ist

$$\frac{-hc}{2\pi e}\,\omega(\mathfrak{r},\mathfrak{r}',\mathfrak{r}'') = \int_{\mathfrak{r}}^{\mathfrak{r}'}\mathfrak{A}\,d\mathfrak{s} + \int_{\mathfrak{r}'}^{\mathfrak{r}''}\mathfrak{A}\,d\mathfrak{s} + \int_{\mathfrak{r}''}^{\mathfrak{r}}\mathfrak{A}\,d\mathfrak{s}, \tag{IV}$$

also, wie es sein muß, eichinvariant. Wieder beziehen sich in (III) die oberen Vorzeichen auf den Fermischen und die unteren auf den Boseschen Fall, und wiederum ist (II) eine *Folge* von (I) und (III).

Ferner wird

$$R_{D_1^n}(\mathfrak{r}) = \left[\frac{\partial^n}{\partial x^n}\,\overline{R}(\mathfrak{r}',\mathfrak{r})\right]_{\mathfrak{r}'=\mathfrak{r}}; \tag{39}$$

und analog kann man $R_F(\mathfrak{r})$ mit beliebigem Operator F durch die $\overline{R}(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')$ ausdrücken. Z. B. erhält man

$$R_{D_1 D_2}(\mathfrak{r}) + R_{D_2 D_1}(\mathfrak{r}) = -2\,\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}\,\overline{R}(\mathfrak{r}',\mathfrak{r})\right]_{\mathfrak{r}'=\mathfrak{r}}; \tag{40}$$

und wegen (13) kann man also auch $R_{D_1 D_2}(\mathfrak{r})$ und $R_{D_2 D_1}(\mathfrak{r})$ *einzeln* durch die $\overline{R}$ ausdrücken.

Demnach ist folgende Relation ein ausreichender Ersatz für (11) bzw. (25): Es sei

$$\mu = \mu(\mathfrak{r}, \mathrm{grad}) \tag{41}$$

ein beliebiger auf Funktionen von $\mathfrak{r}$ wirkender Operator; man beachte, daß hier nur grad, und *nicht* mehr der Operator $\mathfrak{D}$ vorkommt. Dann ist:

$$2m\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}[\mu\,\overline{R}(\mathfrak{r}', \mathfrak{r})]_{\mathfrak{r}'=\mathfrak{r}} = -\frac{h^2}{4\pi^2}[\mu(\Delta + \Delta')\,\overline{R}(\mathfrak{r}', \mathfrak{r})]_{\mathfrak{r}'=\mathfrak{r}}. \tag{V}$$

Anhang I. Wir beweisen, daß (4) eine *Folgerung* von (5), (6) ist; in genau derselben Weise ist dann (II) eine Folgerung von (I) und (III).

Der Bequemlichkeit halber schreiben wir statt $\mathfrak{r}, \mathfrak{r}', \ldots$ jetzt *diskrete* Indizes $\varkappa, k, \ldots$ Es gilt dann also entsprechend (6), (5):

$$R_{\varkappa k}^{\dagger} = R_{k\varkappa}; \tag{a}$$

$$R_{\varkappa k}R_{\lambda l} \pm R_{\varkappa l}R_{\lambda k} = \pm R_{\varkappa k}\delta_{\lambda l} + R_{\varkappa l}\delta_{\lambda k}. \tag{b}$$

Wegen (*a*) folgt nun aus (b) auch

$$R_{l\lambda}R_{k\varkappa} \pm R_{k\lambda}R_{l\varkappa} = \pm \delta_{l\lambda}R_{k\varkappa} + \delta_{k\lambda}R_{l\varkappa}; \tag{c}$$

oder, wenn wir jetzt die $\varkappa, \lambda$ mit k, l vertauschen:

$$R_{\lambda l}R_{\varkappa k} \pm R_{\varkappa l}R_{\lambda k} = \pm \delta_{\lambda l}R_{\varkappa k} + \delta_{\varkappa l}R_{\lambda k}. \tag{c'}$$

Subtraktion von (b) und (c') gibt aber entsprechend (4) die Vertauschungsregel

$$[R_{\varkappa k}, R_{\lambda l}] = R_{\varkappa l}\delta_{\lambda k} - \delta_{\varkappa l}R_{\lambda k}. \tag{d}$$

Anhang II. Der Beweis, daß ein Matrizensystem $R_{\varkappa k}$ mit

$$R_{\varkappa k}^{\dagger} = R_{k\varkappa}; \tag{α}$$

$$R_{\varkappa k}R_{\lambda l} - R_{\varkappa l}R_{\lambda k} = -R_{\varkappa k}\delta_{\lambda l} + R_{\varkappa l}\delta_{\lambda k} \tag{β}$$

eindeutig zu einem Boseschen Mehrkörperproblem führt, war a. a. O. noch lückenhaft geblieben. Deshalb seien folgende Erwägungen noch angefügt.

Mit

$$R'_{\varkappa k} = -R_{k\varkappa} - \delta_{\varkappa k} \tag{γ'}$$

bekommen wir aus einer Lösung des Gleichungssystems (α), (β) eine neue Lösung desselben Gleichungssystems.

Wir wollen nun die *Eigenwerte* der Matrizen $R_{\varkappa k}$ bestimmen. Dazu verhilft die Bemerkung, daß z. B. die Matrizen

$$\tfrac{1}{2}(R_{12} + R_{21}); \quad \frac{-i}{2}(R_{12} - R_{21}); \quad \tfrac{1}{2}(R_{11} - R_{22}) \tag{δ}$$

denselben Vertauschungsregeln gehorchen, wie drei mit $2\pi/h$ multiplizierte *Drehimpulsmatrizen*. Demnach sind uns die *irreduziblen Bestandteile* $\mathfrak{m}_x$, $\mathfrak{m}_y$, $\mathfrak{m}_z$ des Matrizensystems (δ) bekannt[1]). In einem solchen irreduziblen Bestandteil wird $\frac{1}{2}(R_{11}+R_{22})$, weil mit R_{12}, R_{21}, $R_{11}-R_{22}$ *vertauschbar*, durch ein Vielfaches $\lambda \cdot 1$ der *Einheitsmatrix* 1 vertreten. Die in (β) enthaltene Beziehung

$$R_{12}R_{21} = R_{11}(R_{22}+1)$$

bedeutet also, wenn wir $\mathfrak{m}_x + i\mathfrak{m}_y = \mu$ setzen:

$$\mu\mu^\dagger = (\lambda+\mathfrak{m}_z)(\lambda-\mathfrak{m}_z+1) = \lambda(\lambda+1)-(\mathfrak{m}_z-1)\mathfrak{m}_z.$$

Nach den bekannten Drehimpulsformeln hat $\mathfrak{m}_z$ ganzzahlige oder halbzahlige Eigenwerte $m = -j, -j+1, \ldots, j-1, j$; und $\mu\mu^\dagger$ hat die zugehörigen Eigenwerte $j(j+1)-(m-1)m$. Die geforderte Übereinstimmung

$$\lambda(\lambda+1)-(m-1)m = j(j+1)-(m-1)m$$

ergibt also

$$\lambda(\lambda+1) = j(j'+1); \quad \lambda = j \quad \text{oder} \quad = -j-1.$$

Daraus erhalten wir für R_{11}, R_{22} *entweder* Eigenwerte 0, 1, 2, ..., *oder aber* Eigenwerte -1, $-$, 2, -3, ...

In einem *irreduziblen* Matrizensystem $R_{\varkappa\lambda}$ haben *entweder alle* $R_{\varkappa\varkappa}$ die Eigenwerte 0, 1, 2, ..., *oder aber alle* $R_{\varkappa\varkappa}$ haben die Eigenwerte -1, -2, -3, ... Denn wenn alle $R_{\varkappa\varkappa}$ *Diagonalmatrizen* sind, so ist in keinem $R_{\varkappa\lambda}$ ein nichtverschwindendes Matrixelement vorhanden, das einem Übergang von einem Zustande mit nichtnegativem R_{11} zu negativem R_{11} entspricht.

Wir dürfen aber endlich zwei Lösungen des Gleichungssystems (α), (β), die durch die Transformation (γ) verknüpft sind, als *nur in der Bezeichnungsweise verschieden* ansehen, und uns demgemäß auf die Lösungen mit nichtnegativen Eigenwerten der $R_{\varkappa\varkappa}$ beschränken. In diesem Sinne kommen wir zu dem Ergebnis, daß aus (α), (β) Eigenwerte 0, 1, 2, ... für alle $R_{\varkappa\varkappa}$ zu erschließen sind.

---

[1]) Vgl. etwa M. Born u. P. Jordan, Elementare Quantenmechanik. Berlin 1930.

Über die bei der Lithiumzertrümmerung durch Protonen auftretende weiche γ-Strahlung.

Von **A. Eckardt, R. Gebauer** und **H. Rausch von Traubenberg** in Kiel.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. April 1935.)

Es wird die schon früher von uns gefundene weiche γ-Strahlung bei der Zertrümmerung von Lithium durch Protonen mit verbesserten Hilfsmitteln nochmals untersucht und dabei in guter Übereinstimmung mit unseren früheren Messungen eine γ-Strahlung von etwa 90 kV gefunden. Es wird weiterhin das Verhältnis der γ-Quanten zu den unter den gleichen Bedingungen emittierten α-Strahlen bestimmt und größenordnungsmäßig gleich gefunden.

Wie wir 1933 zeigen konnten[1]) treten bei der Zertrümmerung von Lithium durch Protonen γ-Strahlen auf. Die Analyse ergab, daß es sich um eine sehr weiche Komponente und eine äußerst harte handelt. Die harte Strahlung ist von uns eingehend untersucht worden[2]). Für die weiche Komponente wurde durch frühere orientierende Messungen eine Halbwertsdicke von 0,3 mm Blei ermittelt. Während wir auch diese weiche Strahlung Kernumwandlungsprozessen zuschreiben, bezweifelt Kirchner diese Deutung[3]), da ihm die Strahlung eine zu geringe Härte zu besitzen scheint. Crane und Lauritsen[4]) fanden ebenfalls γ-Strahlen, Oliphant und Westcott[5]) dagegen konnten keine solche bei der Zertrümmerung des Lithiums durch Protonen nachweisen. Ein Nachweis der weichen γ-Strahlung wird allerdings nur dann gelingen, falls man die Kanalstrahlenröhre, die die Protonen liefert, mit so geringer Spannung betreibt, daß die dabei auftretende Röntgenstrahlung die γ-Strahlung an Intensität nicht größenordnungsmäßig übertrifft und unter allen Umständen weicher bleibt als die γ-Strahlung, da sonst eine Trennung der beiden Strahlenarten schwer möglich wird. Bei unseren Versuchen benutzten wir eine Betriebsspannung der Kanalstrahlenröhre von 61 kV. Da die weiche γ-Strahlung einer Energie von 92 kV entsprach, war bei unseren Versuchen die Möglichkeit eines einwandfreien Nachweises gegeben.

Auch bei diesen neuen Versuchen wurde das früher entwickelte Meßverfahren benutzt. Ein Eisenhalter wurde im Vakuum einseitig mit einer Auflage von Lithium versehen und abwechselnd mit der Lithium- und der

---

[1]) H. Rausch von Traubenberg, A. Eckardt u. R. Gebauer, ZS. f. Phys. **80**, 557, 1933. — [2]) A. Eckardt, R. Gebauer u. H. Rausch von Traubenberg, ebenda **89**, 582, 1934. — [3]) F. Kirchner, Phys. ZS. **34**, 783, 1933. Ferner Ergebnisse der exakten Naturwissenschaft, Bd. XIII, S. 69, Berlin, Julius Springer, 1934. — [4]) W. Crane u. W. Lauritsen, Phys. Rev. (2) **45**, 64, 1934 u. folgende Arbeiten. — [5]) M. Oliphant u. C. H. Westcott, Int. Conf. on Phys. London, Okt. 1934.

Eisenseite in den Strahlengang der Protonen hineingedreht. Die dabei auftretenden Quanten wurden mit einem Geiger-Müller-Zählrohr gezählt. Die Differenz der mit Eisen und der mit Lithium erhaltenen Quantenzahl ergibt dann die bei dem Zertrümmerungsprozeß auftretenden γ-Quanten. Zunächst mußte allerdings der Nachweis geführt werden, daß eine Drehung des Halters allein keinen Effekt vortäuschte. Es wurde deswegen eine große Zahl von Messungen ausgeführt, bei denen der Eisenhalter nicht mit Lithium bedeckt war. So wurden im Ganzen 7347 Quanten für die eine und 7331 für die andere Seite gezählt. Da der Halter ebenso wie bei den Hauptversuchen jede Minute umgestellt wurde, gehen in das Endergebnis dieser Messungen etwaige Empfindlichkeitsschwankungen des Zählrohres oder Schwankungen in den Betriebsdaten des Entladungsrohres nicht ein. Es ergibt sich bei diesen Blindmessungen als Quantenzahl pro Minute: $Q = 0{,}06 \pm 0{,}45$, also keine irgendwie nachweisbare Beeinflussung durch die Drehung des Halters. Die Betriebsbedingungen der Röhre waren, wie auch bei allen späteren Versuchen, 61 kV und 2 mA. Als Absorber waren dabei vor das Zählrohr — siehe die späteren Versuche — Bleiplatten von 1,05 bis 1,56 mm bzw. Kupferplatten von etwa 4 mm Stärke vorgeschaltet. Bei den nun folgenden Hauptversuchen wurde darauf geachtet, daß das im Vakuum aufgeschmolzene Lithium eine einwandfreie Oberfläche besaß. Ferner wurden die Absorptionsmessungen in den meisten Fällen so eingerichtet, daß nach je 20 Meßpaaren die Absorberdicke gewechselt wurde, so daß man auf diese Weise für die verschiedenen Absorberdicken direkt vergleichbare von Schwankungen verschiedenster Art unabhängige Werte erhielt. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

Tabelle 1. Gesamtzusammenstellung der Resultate.

Absorbermaterial	Absorberdicke	„Li"	„Fe"	Δ	Zeit in Min.	Q_γ	„Fe" $- NZ$	Q_R
				Bleiabsorber				
Pb	1,05	6937	6248	689	200	$3{,}45 \pm 0{,}57$	4436	$22{,}2 \pm 0{,}45$
Pb	1,21	4448	3999	449	200	$2{,}25 \pm 0{,}46$	2123	$10{,}61 \pm 0{,}38$
Pb	1,56	2395	2185	210	200	$1{,}05 \pm 0{,}34$	209	$1{,}04 \pm 0{,}32$
				Kupferabsorber				
Cu	4,02	7155	6377	778	180	$4{,}33 \pm 0{,}65$	4607	$25{,}6 \pm 0{,}50$
Cu	5,57	3014	2607	407	200	$2{,}04 \pm 0{,}38$	647	$3{,}23 \pm 0{,}34$
				Leermessungen				
Pb	1,05							
Pb	1,21	3869	3869	0	168	$0{,}0 \pm 0{,}52$		
Pb	1,56							
Cu	4,02	3478	3462	+16	100	$+0{,}16 \pm 0{,}84$		
		7347	7331	+16	268	$+0{,}06 \pm 0{,}45$		

Dabei bedeuten „Li" die für die Lithiumseite, „Fe" die für die Eisenseite des Halters gezählten Quanten, Δ ihre Differenz, Q_γ die dem Effekt entsprechenden γ-Quanten pro Minute. Die begleitenden Röntgenquanten wurden ebenfalls bestimmt, indem von der Zahl „Fe" die besonders ermittelte natürliche Teilchenzahl NZ des Zählrohres in Abzug gebracht wurde. Q_R bezeichnet die Anzahl der Röntgenquanten pro Minute.

Es besteht nun die Möglichkeit, sowohl für die Röntgenstrahlung als auch für die γ-Strahlung die Halbwertsdicken für Blei und Kupfer aus den gefundenen Werten zu berechnen[1]). Für die Röntgenstrahlung ergibt sich die Halbwertsdicke zu 0,53 mm bei einem Kupferabsorber zwischen 4,02 und 5,57 mm Stärke; bei einem Bleiabsorber von 1,05 bis 1,56 mm eine Halbwertsdicke von 0,11 mm. Aus diesen beobachteten Halbwertsdicken würde sich für die Röntgenstrahlung eine Wellenlänge von 0,20 Å ergeben, entsprechend 60 kV, in genügender Übereinstimmung mit der am Rohr voltmetrisch gemessenen Spannung. Für die γ-Strahlung erhalten wir aus den Messungen mit Kupferabsorbern eine Halbwertsdicke von 1,43 mm, entsprechend einer Wellenlänge von 0,13 Å bzw. einer Energie von 95 kV, aus den Messungen mit Bleiabsorbern eine Halbwertsdicke von 0,31 mm, entsprechend einer Wellenlänge von 0,14 Å bzw. einer Energie von 90 kV. Wie wir sehen, stimmen die Kupfer- und die Bleimessungen befriedigend miteinander und mit unserem früher gefundenen Wert — 0,3 mm Halbwertsdicke für Blei — überein und ergeben als Mittel eine Energie von 92 kV.

Weiter hatten wir uns jetzt zur Aufgabe gemacht, das Verhältnis der γ-Quanten zu den unter denselben Versuchsbedingungen (61 kV und 2 mA) bei der Lithiumzertrümmerung auftretenden α-Strahlen zu finden. Zu diesem Zwecke wurde ein Sidotschirm von 6,8 mm Durchmesser in 5,58 cm Entfernung von der Lithiumoberfläche (abgedeckt mit 20 μ bzw. mit 8 μ Aluminium) angebracht[2]). Im Mittel wurden 20 bzw. 24 α-Teilchen pro Minute gezählt. Da diese Werte für die beiden Aluminiumfolien ungefähr gleich sind, vermuten wir, daß auch bei der Folie von 8 μ im wesentlichen nur die energiereichen α-Strahlen von 8,4 cm Reichweite zur Beobachtung gelangten. Der Berechnung unseres Ausbeutefaktors wurde der Mittelwert von 22 α-Teilchen pro Minute zugrunde gelegt. Es ergeben sich somit: $Z_\alpha \sim 2{,}4 \cdot 10^4$ α-Teilchen pro Minute auf die ganze Kugel gerechnet. Um

[1]) Der Hartgummipfropf des Zählrohres, sowie der Eisenhalter und die dünnen Aluminiumabschlüsse wurden als Korrektion bei der Absorptionsmessung berücksichtigt. — [2]) Bei diesen Messungen stand der Halter unter 45° zum Kanalstrahl, während er bei den anderen Messungen stets senkrecht zum Strahl stand.

die dazugehörigen γ-Quanten zu finden, mußte zunächst die γ-Strahlenausbeute für die Absorberdicke Null durch Extrapolation bestimmt werden. Dabei wurden sowohl die Messungen mit Kupfer- als auch die mit Bleiabsorbern verwertet. Die graphisch extrapolierten Werte ergaben 54 γ-Quanten pro Minute. Diese Zahl kann nur als ein Mittelwert angesprochen werden, da, wie man aus der Tabelle sieht, die Fehlergrenzen der für die verwendeten Bleidicken gemessenen Ausbeuten relativ groß sind.

Um die Anzahl Z_γ der auftretenden γ-Quanten auf die ganze Kugeloberfläche berechnen zu können, mußte der Abstand zwischen der Strahlungsquelle (Lithium) und dem wirksamen Querschnittsbereich des Zählrohres bekannt sein (siehe Fig. 1). Zu dem Abstand R, der bei unserem Ver-

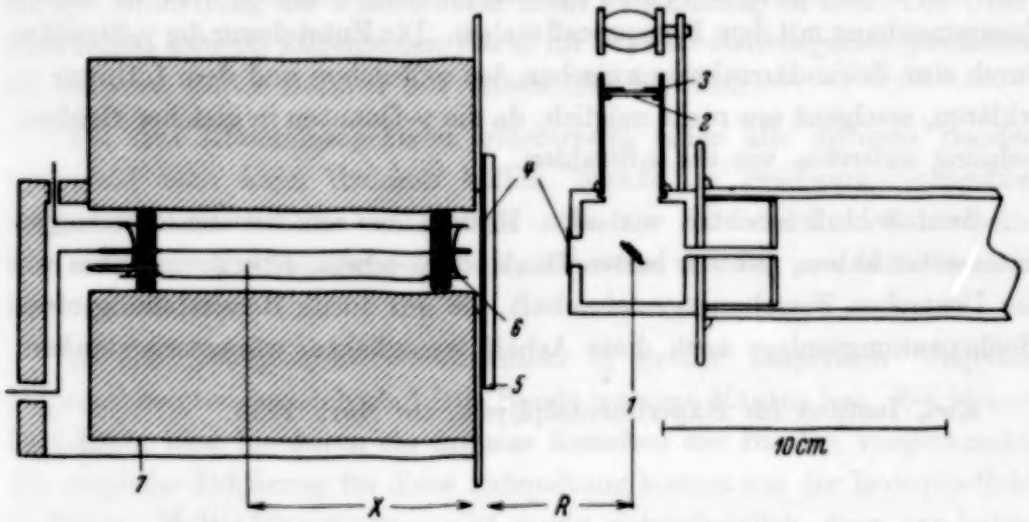


Fig. 1. Zählrohr und Absorberanordnung. 1 Lithium, 2 Sidotschirm, 3 Blende, 4 Aluminiumfenster, 5 Absorber, 6 Hartgummipfropf, 7 Zählrohrpanzer.

such 5,3 cm betrug, kommt noch eine Strecke x hinzu, die wir unter Annahme eines quadratischen Abstandsgesetzes empirisch ermittelt haben. Statt diese Messungen mit der Lithium-γ-Strahlung selbst vorzunehmen — wegen der verhältnismäßig geringen Zahl der Lithium-γ-Quanten wäre die Meßzeit außerordentlich lang geworden —, haben wir die γ-Strahlung eines schwachen radioaktiven Präparates benutzt, welches an Stelle des Lithiums gebracht wurde. Durch Auszählung der radioaktiven γ-Quanten in verschiedenen Abständen R ergab sich für x: 7,65, 8,7 und 8,7 cm, im Mittel 8,3 cm.

Unter Zugrundelegung dieses Wertes wurde die Anzahl der γ-Quanten Z_γ auf die Gesamtkugel pro Minute bestimmt. Es ergab sich für Z_γ der Wert von $5{,}5 \cdot 10^4$ Quanten pro Minute. Für das Verhältnis Z_γ zu Z_α erhalten wir den Wert von ungefähr 2.

Die Zahl der γ-Quanten besitzt also dieselbe Häufigkeit wie die bei der Lithiumzertrümmerung entstehenden α-Teilchen. Bekanntlich treten bei der Lithiumzertrümmerung durch Protonen Gruppen von α-Strahlen verschiedener Reichweite auf; dabei besitzen die α-Strahlen mit kleiner Reichweite ungefähr die doppelte Häufigkeit wie die α-Strahlen großer Reichweite. In der vorliegenden Arbeit konnte noch nicht entschieden werden, ob die Emission von γ-Quanten an eine bestimmte Gruppe von α-Strahlen geknüpft ist, oder ob alle α-Strahlgruppen sich an der Emission beteiligen.

Als Resultat dieser Arbeit erscheint uns die Existenz einer weichen γ-Strahlung, die den Zertrümmerungsprozeß von Lithium durch Protonen begleitet, erwiesen. Da diese Strahlung wesentlich härter ist als die bei unseren Messungen am Kanalstrahlrohr auftretende Röntgenstrahlung, kann sie nicht durch letztere vorgetäuscht sein, sondern muß in engem Zusammenhang mit dem Kernprozeß stehen. Die Entstehung der γ-Strahlen durch eine Sekundärreaktion zwischen den α-Teilchen und dem Lithium zu erklären, erscheint uns nicht möglich, da die γ-Quanten in gleicher Größenordnung auftreten wie die α-Strahlen.

Zum Schluß möchten wir allen Herren, die uns bei den Messungen unterstützt haben, unseren besten Dank aussprechen. Ebenso möchten wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns durch Bereitstellung einer Hochspannungsanlage auch diese Arbeit ermöglichte, wärmstens danken.

Kiel, Institut für Experimentalphysik, im März 1935.

Das Emissionsspektrum des Te_2.

Von **E. Olsson** in Stockholm.

(Eingegangen am 29. April 1935.)

Es wird nachgewiesen, daß jede Bande des Tellurs nicht weniger als fünf Kanten hat. Sie können als Isotopieeffekt gedeutet werden. Die Isotopieaufspaltung bedingt eine Verbesserung der Kernschwingungsformel.

Die Spektren von S_2, Se_2 und Te_2 sind größtenteils durch ihre Absorption studiert worden. Obwohl eine solche Untersuchung sich in experimenteller Hinsicht schnell und sauber durchführen läßt, scheint sie jedoch für die Ermittlung der Feinstruktur nicht zweckmäßig zu sein. Die Überlagerungen sind im allgemeinen stark, im Prädissoziationsgebiet geschehen sie teilweise durch Banden mit verwischter Struktur.

Bei den Emissionsspektren andererseits fallen alle diffusen Banden fort, und man kann dadurch hoffen, gerade im Prädissoziationsgebiet besonders übersichtliche Verhältnisse zu finden. Es war darum wahrscheinlich, daß eine Untersuchung über die Emission des Te_2 von Interesse sein könnte.

A. Der Isotopieeffekt. Aufnahmen in großer Dispersion (ungefähr 1 Å/mm) zeigten sogleich, daß jede Bande mehrere Kanten hat. Bei kleiner Dispersion wird hierdurch ein diffuses Aussehen der Banden vorgetäuscht. Als mögliche Erklärung für diese Aufspaltung kommt nur der Isotopieeffekt in Frage. Multiplettaufspaltung ist wenig wahrscheinlich, denn wir haben es hier sicher mit einem $\Sigma \rightarrow \Sigma$-System zu tun, und alle gemessenen Bandenkanten konnten übrigens durch den Isotopieeffekt eingeordnet werden.

Nach Bainbridge[1]) gibt die folgende Tabelle die massenspektrographisch ermittelten Isotope und ihre relative Häufigkeit an:

Isotopengewichte	122	123	124	125	126	128	130
Prozentuale Zusammensetzung	2,9	1,6	4,5	6,0	19,0	32,8	33,1 %
(Abgekürzte Bezeichnung) . .	F	G	E	D	C	B	A

Bei den Bandenspektren ist in erster Reihe die Häufigkeit der Moleküle von Bedeutung, die wir mittels der Formel

$$(a + b + c + d + \cdots)^2 = a^2 + 2ab + \cdots$$

[1]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **39**, 1021, 1932.

berechnen können, wo a die Häufigkeit des Atoms A usw. und a^2, $2ab$ usw. die Häufigkeit der Moleküle AA, AB usw. bedeuten.

Tabelle 1.

Molekül	Häufigkeit		ϱ	Molekül	Häufigkeit		ϱ
AA	11,0 %		0,9923	BC	12,5	15,5	1,0040
AB	21,7		0,9962	AE	3,0		1,0042
BB	10,8	23,4	1,0000	BD	3,9		1,0060
AC	12,6		1,0001	CC	3,6	7,6	1,0079
AD	4,0		1,0021	BE	3,0		1,0080
				CD	2,3		1,0099

Wir müssen hiernach erwarten, daß jede Bande mehrere Kanten haben wird, mit der Reihe nach folgenden Intensitäten: 3 : 5 : 6 : 1 : 4 : 1 : 2. Davon liegen die fünf stärksten in gleichen Zwischenräumen. Durch Vergleich mit Tabelle 2 finden wir, daß die nichtüberlagerten, genügend starken Banden im allgemeinen fünf Kanten aufweisen. Dadurch ist die Existenz der Moleküle $Te^{130}Te^{130}$, $Te^{130}Te^{128}$, $Te^{128}Te^{128}$, $Te^{130}Te^{126}$, $Te^{128}Te^{126}$ und $Te^{126}Te^{126}$ festgestellt. Für die Existenz des Moleküls $Te^{128}Te^{124}$ spricht die Tatsache, daß die letzte beobachtete Kante stärker ist als die Kanten $Te^{128}Te^{125}$ und $Te^{130}Te^{125}$, die sowohl nach Aston[1]) als auch nach Bainbridge zu erwarten wären. Die Kante von $Te^{126}Te^{126}$ sollte etwa gleichstark wie diese letztgenannten sein, wenn sie nicht durch $Te^{128}Te^{124}$ überlagert war.

Die beobachtete Größe der Isotopieaufspaltung ist bedeutend, maximal etwa 40 cm^{-1}, was damit zusammenhängt, daß die Atome, die das Molekül bilden, etwa gleich schwer sind. Als extremes Beispiel in der anderen Richtung haben wir die Hydride, wo die starke Asymmetrie des Moleküls bekanntlich einen ungünstigen Einfluß auf die Größe der Isotopieaufspaltung ausübt. Die in der Tabelle 2 angegebenen, berechneten Isotopieaufspaltungen sind durch die gewöhnliche Formel ermittelt:

$$\Delta\nu = (\varrho - 1)\,\omega_e'(v' + \tfrac{1}{2}) - (\varrho^2 - 1)\,\omega_e' x_e'(v + \tfrac{1}{2})^2 - [(\varrho - 1)\,\omega_e''(v'' + \tfrac{1}{2}) - (\varrho^2 - 1)\,\omega_e'' x_e''(v'' + \tfrac{1}{2})^2].$$

Die Bandenkonstanten sind weiter unten gegeben, und die ϱ-Werte entnimmt man der Tabelle 1. Die Übereinstimmung mit den empirischen Daten ist befriedigend. Man beachte jedoch, daß die v'-Numerierung der Kernschwingungsquantenzahlen um drei Einheiten erhöht ist.

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 487, 1931.

Tabelle 2. Messungen über den Isotopieeffekt in Te_2.
(In der Tabelle bedeutet: $A = Te^{130}$, $B = Te^{128}$, $C = Te^{126}$. „ü" bedeutet, daß Überlagerungen störend einwirken können.)

Bande $v'—v''$	Kanten	Aufspaltung		Deutung
		beobachtet	berechnet	
11′—0″	23 889,5 cm^{-1}			BC
ü	84,6	4,9	6,2	BB + AC
	79,8	4,8		AB
	74,4	5,4		AA
12′—0″	24 046,9			CC
	40,5	6,4	6,6	BC
	34,0	6,5		BB + AC
	27,5	6,5		AB
	20,2	7,3		AA
12′—1″	23 791,3			BC
	86,1	5,2	5,7	BB + AC
	80,2	5,9		AB
	74,4	5,8		AA
	67,0	7,4		?
13′—0″	24 179,8			BC
ü	72,1	7,7	7,1	BB + AC
	65,7	6,4		AB
13′—1	23 937,1			BC
ü	31,2	5,9	6,1	BB + AC
	25,3	5,9		AB
14′—0″	24 331,8			BC
ü	24,2	7,6	7,6	BB + AC
	16,4	7,8		AB
	08,7	7,7		AA
14′—1″	24 082,4			BC
ü	76,2	6,2	6,6	BB + AC
	70,2	6,0		AB
15′—0″	24 480,6			CC
ü	73,6	7,0	8,0	BC
	66,2	7,4		BB + AC
	57,8	8,4		AB
	49,5	8,3		AA
15′—1″	24 216,8			BB + AC
ü	10,3	6,5	7,1	AB
	03,6	6,7		AA
16′—0″	24 633,6			CC
ü	27,0	6,6	8,4	BC
	20,2	6,8		BB + AC
	13,1	7,1		AB
	06,3	6,8		AA
16′—1″	24 384,6			
ü	77,5	7,1	7,5	BC
	70,5	7,0		BB + AC
	64,6	5,9		AB

Bande $v'-v''$	Kanten	Aufspaltung beobachtet	Aufspaltung berechnet	Deutung
17′—0″	24 753,2 cm^{-1}			BC
	44,3	8,9	8,9	BB + AC
	35,3	9,0		AB
	26,2	9,1		AA
18′—0″	24 898,1			CC
	89,6	8,5	9,3	BC
	79,4	10,2		BB + AC
	70,7	8,7		AB
	61,3	9,4		AA
19′—0″	25 032,2			CC
	23,4	8,8	9,7	BC
	13,1	10,3		BB + AC
	03,6	9,5		AB
	24 994,0	9,6		AA
20′—0″	25 161,4			CC
	51,8	9,6	10,0	BC
	44,0	7,8		BB + AC
	33,6	10,4		AB
	23,7	9,9		AA
21′—0″	25 281,3			BC
	70,9	10,4	10,4	BB + AC
	61,0	9,9		AB
	51,1	9,9		AA
22′—0″	25 406,4			BC
	395,5	10,9	10,7	BB + AC
	85,0	10,5		AB
	76,6	8,4		AA
	64,1	12,5		?

Tabelle 3. Kantenschema des

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0								23 282	23 440	23 589	23 736	23 884,6
1					22 564		22 880	23 028	23 182	23 333	23 485	23 633
2					22 314	22 472	22 627	22 781	22 935	23 086	23 237	23 382
3					22 069	22 226	22 384	22 538	22 693			23 139
4			21 502	21 666	21 823	21 981	22 140	22 295		22 609	22 752	22 894
5		21 088	21 255	21 422	21 578	21 738	21 900	22 048	22 207	22 358	22 508	
6	20 688	20 855	21 014	21 178	21 331		21 652	21 811	21 964		22 275	
7	20 455	20 617	20 778									
8			20 547									

B. Die Kernschwingungsformel. Prädissoziation. Die ersten Kernschwingungsanalysen von Te_2 sowie von Se_2 und S_2 wurden von Rosen[1])

[1]) B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.

1927 gegeben. In der Hauptsache haben sie sich gut bewährt. Nur betreffs der richtigen Bezeichnungen der Kernschwingungsquanten des angeregten Zustandes mußten Berichtigungen vorgenommen werden. Rosen hat auch diese Frage offen gelassen. Erst die Untersuchung des Isotopieeffektes hat hier die Möglichkeit geschaffen, eine endgültige Entscheidung zu treffen. Der Isotopieeffekt, nach Rosens Formel berechnet, konnte die Verhältnisse nicht gut wiedergeben, sondern fiel zu klein aus. Man muß daraufhin glauben, daß es noch einige Niveaus gibt, und zwar wurde die beste Übereinstimmung erreicht, wenn wir derer drei annehmen. Zur Kontrolle wurde das ganze Emissionsspektrum bis etwa λ 4900 ausgemessen. Es zeigte sich, daß die Bandenkanten in der Gegend λ 4475 bis 4500 am schärfsten waren, d. h. dort war der Isotopieeffekt am kleinsten. Dieser Befund ist auch wohl mit der neuen Numerierung vereinbar. Die Einordnung der Banden ist im kurzwelligen Gebiet ganz dieselbe wie die von Rosen. In dem langwelligen Ast des Systems sind jedoch, im Gegensatz zu Rosen, mehrere Banden in die neuen Niveaus eingeordnet. Die Abänderungen sind am besten aus der Tabelle 3 zu sehen. Noch längerwellige Banden, die Rosen mitteilt, die aber hier in Emission nicht gemessen wurden, bekommen dann auch eine andere Einordnung. Die in der Tabelle aufgeführten Bandenkanten werden am besten durch die Formel

$$\nu_e = 22189 + 169{,}2\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 0{,}92\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 251{,}5\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 1{,}0\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2$$

wiedergegeben.

Emissionsspektrums des Tellurs.

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
24034,0	24179,8	24324,2	24466,2	24620,2	24744,3	24879,4	25013,1	25144,0	25270,9	25395,5
23786,1	23931,2	24076,2	24216,8	24370,5						

Infolge der großen Isotopieaufspaltung scheint es notwendig, diese Formel einem bestimmten Molekül zuzuschreiben. Es wurde angenommen, daß man im kurzwelligen Gebiet die gemeinsame Kante von Te^{128} Te^{128}

und $Te^{130}\,Te^{126}$, mit Überspringung von schwächeren Kanten mißt. Im langwelligen Gebiet dagegen mißt man dann wahrscheinlich die ebenso starke Kante von $Te^{130}\,Te^{128}$. Die ω_e-Werte dieser Moleküle unterscheiden sich durch einen Faktor 0,9962. Wenn man die obige Formel für Banden mit nicht aufgelöster Isotopiestruktur genau benutzen will, so muß man sie dem Molekül $Te^{128}\,Te^{128}$ zuschreiben. Für Banden mit niedrigerer Energie als ν_e muß man eine andere Formel benutzen, die man erhält, indem man die ν_e-Werte mit 0,9962, die $x_e\omega_e$-Werte mit 0,9923 multipliziert. Man kommt dann noch näher an die alte Rosensche Formel. Tatsächlich wird $\omega_e'' = 250{,}5\ \mathrm{cm}^{-1}$ in Übereinstimmung mit Rosen.

Störungen von gleicher Stärke und Häufigkeit, wie diejenigen des Schwefelspektrums kommen nicht vor. In dem sehr langen Bandenzug $v' \to v'' = 0$ scheinen nur $v' = 16$ und vielleicht auch die letzten v' gestört zu sein.

In Absorption hat Hirschlaff[1]) eine Prädissoziationsgrenze bei der Bande λ 3895 gefunden. Nach der Theorie der Prädissoziation müssen dann alle Banden mit $v' \geqq 24$ (nach der jetzigen Bezeichnung) in der Emission fehlen. Tatsächlich war $v' = 22$ die letzte starke Bande und $v' = 23$ zeigte sich auch als anwesend, war aber sehr schwach.

Herrn Prof. E. Hulthén verdanke ich die Anregung zu dieser Arbeit. Auch bin ich für die freundlichst zur Verfügung gestellten Apparate und Materialien zu Dank verpflichtet. Für ein Stipendium danke ich der Kungl. Vetenskapsakademien.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, April 1935.

---

[1]) E. Hirschlaff, ZS. f. Phys. **75**, 315, 1932.

Umwandlung von Aluminium durch Neutronen.

Von **H. Klarmann** in Heidelberg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1935.)

Die Umwandlung von Al durch Neutronen wurde in der Wilson-Kammer untersucht. Auch einige Umwandlungen in der Luftfüllung der Kammer wurden beobachtet.

1. Problemstellung. Bei der grundlegenden Untersuchung Fermis und seiner Mitarbeiter[1]) über die durch Neutronen erzeugte künstliche Radioaktivität wurden im Falle des Al zwei überlagerte Halbwertzeiten von 12 Minuten und 15 Stunden gefunden. Die Substanz, die zur längeren dieser Halbwertzeiten gehört, konnte chemisch abgetrennt und als $_{11}Na^{24}$ erkannt werden, das unter Aussendung von Elektronen in das stabile $_{12}Mg^{24}$ übergeht. Die zweite Halbwertzeit schreibt Fermi einem radioaktiven $_{12}Mg^{27}$ zu, das unter Aussendung von Elektronen in das stabile $_{13}Al^{27}$ übergeht. Für die Umwandlung des Al durch Neutronen sollten hiernach die folgenden Gleichungen gelten:

$$_{13}Al^{27} + {}_{0}n^{1} \rightarrow \begin{cases} {}_{11}Na^{24} + {}_{2}He^{4}; & {}_{11}Na^{24} \rightarrow {}_{12}Mg^{24} + {}_{-1}e. \\ {}_{12}Mg^{27} + {}_{1}H^{1}; & {}_{12}Mg^{27} \rightarrow {}_{13}Al^{27} + {}_{-1}e. \end{cases}$$

Das Verhältnis der Elektronenintensitäten bestimmte sich für $_{12}Mg^{27}$: $_{11}Na^{24}$ wie 8 : 5. Obigen Gleichungen zufolge sollten also die Umwandlungsprozesse unter Aussendung von α-Teilchen bzw. Protonen vor sich gehen. Nach diesen Teilchen sollte in der Wilson-Kammer gesucht werden.

Bisher wurden Umwandlungen durch Neutronen in der Wilson-Kammer nur an gasförmigen Substanzen (N_2, O_2, Ne, ...) untersucht. Hier mußte mit dem festen Al gearbeitet werden. Die einzelnen Reichweiten mußten daher wegen der Abbremsung in der Substanz selbst in unkontrollierbarer Weise verkürzt erscheinen. Trotzdem kann man an Hand einer Reichweitenstatistik Schlüsse ziehen (vgl. Ziff. 4).

2. Versuchsanordnung. An der Innenwand einer vollautomatischen Wilson-Kammer von 10,6 cm Durchmesser wurde ein 0,1 cm starker Al-Streifen von $2 \times 13{,}5$ cm^2 angebracht (Fig. 1). Als Neutronenquelle P diente ein Glasröhrchen, das mit RaEm von etwa 80 Millicurie und Be-Flittern gefüllt war. Es befand sich hinter 2,8 cm Pb in 5 cm Entfernung. Die Wilson-Kammer war mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt. Das

[1]) E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti und E. Segrè, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 483, 1934.

Expansionsverhältnis bestimmte sich durch Ausmessung der Hubhöhe des Kolbens vor und nach der Expansion zu 1,42.

Photographiert wurde mit zwei Aufnahmeapparaten eigener Konstruktion für 35 mm Normalfilm mit Voigtländer-Objektiv „Heliar" von 50 mm Brennweite bei einem Öffnungsverhältnis von 1 : 3,5, von denen der eine senkrecht über der Wilson-Kammer und der andere um 18° geneigt angeordnet war. Das Verkleinerungsverhältnis der Abbildung war 1 : 5. Als Beleuchtung diente eine beiderseits offene Quarz-Kapillaren-Hg-Lampe *L*, deren Wolframelektroden direkt mit den sekundären Polen eines 8000 Volt-Transformators von 18 kW Leistung verbunden waren. Der Transformator wurde primärseits mit etwa 100 Amp. belastet. Die Schaltung wurde von einem Ölschalter im Sekundärkreis besorgt, der automatisch unmittelbar nach der Expansion für etwa 0,1 Sekunde eingeschaltet wurde. Mittels einer Zylinderlinse *Z* wurde ein parallel begrenztes Lichtband erzeugt, dessen Tiefe 2 cm betrug.

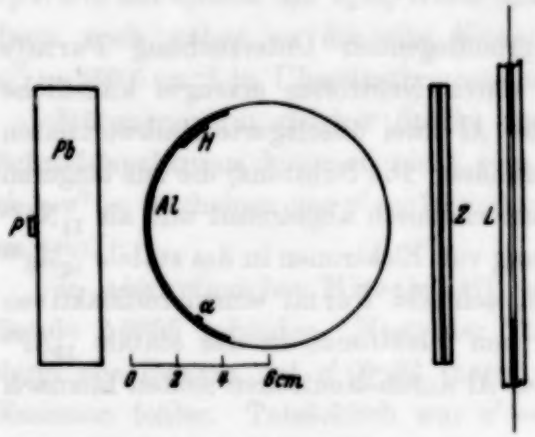


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Die Vermessung der aufgenommenen Bahnen ging folgendermaßen vor sich: Zunächst wurden mit Hilfe eines Stereoskops die Bahnen aus Al ausgesucht, deren Enden mit Sicherheit innerhalb des Lichtbandes lagen. Die eigentliche Längenmessung geschah anschließend unter der Lupe. Um auch die Bahnen, die von der Horizontalen abwichen, ausmessen zu können, wurden sie mit Aufnahmen von Millimeterpapierstreifen verglichen, die unter verschiedenen Neigungswinkeln in der Wilson-Kammer angebracht waren.

Wie zu Anfang erwähnt, sind bei der Bestrahlung von Al mit Neutronen sowohl α-Teilchen als auch Protonen zu erwarten. Einer einzelnen Nebelbahn ist aber schwer anzusehen, ob sie von einem α-Teilchen oder Proton herrührt. Im vorliegenden Falle war die Unterscheidung noch durch die Anwesenheit eines allgemeinen Nebels, der von der γ-Strahlung des Präparats kam, erschwert. Deshalb wurden im Innern der Wilson-Kammer sowohl eine α-Quelle α, als auch eine H-Teilchenquelle *H* angebracht (Fig. 1). Als α-Strahler diente ein Splitterchen eines abgeklungenen Emanations-

röhrchens, dessen Stärke so bemessen war, daß im Mittel auf jeder Aufnahme eine α-Bahn zu erwarten war. Als Protonenquelle diente ein Poloniumpräparat von 0,4 Millicurie, das mit einer Paraffinschicht von 3 cm Luftäquivalent abgedeckt war. Polonium und Paraffinschicht waren in einer flachen Schale untergebracht, die mit Glimmer von 4,6 cm Luftäquivalent luftdicht verschlossen war. Die Intensität dieser Protonenquelle war so, daß im Durchschnitt auf jede dritte Aufnahme eine H-Bahn kam.

3. Versuchsergebnisse. Insgesamt wurden 9200 Aufnahmepaare gemacht. Darauf waren 142 Bahnspuren, die ihren Ursprung im Al hatten. Der größte Teil davon entstand im mittleren Teil des Al-Streifens. Nur 68 dieser Bahnen konnten vermessen werden, das ist etwa der Bruchteil, den man aus theoretischen Erwägungen zu erwarten hat, während die übrigen Bahnen aus dem Lichtband gingen, so daß ihre Länge nicht festgestellt werden konnte. Bahnlängen unter 0,35 cm konnten nicht mit Sicherheit erkannt werden.

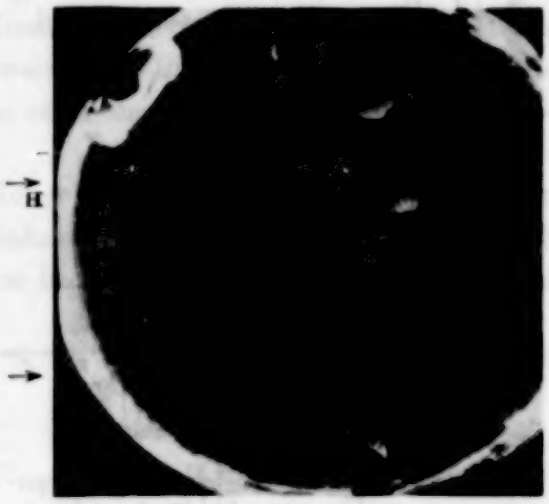


Fig. 2. Beispiel einer Aufnahme mit 2 Bahnen aus Al.

In Fig. 2 sieht man zwei Bahnen aus Al von 0,55 bzw. 2,3 cm Länge neben einigen α-Bahnen aus der α-Quelle. Vergleicht man diese Bahnen untereinander, so sieht man ohne weiteres, daß die längere der Bahnen aus Al eine H-Bahn sein muß [1]), während bei der kürzeren Bahn aus Al eine Entscheidung bezüglich H-Bahn oder α-Bahn schwer, wenn nicht überhaupt unmöglich ist. Die meisten zweifelhaften Bahnen sind bei den kürzeren Reichweiten anzutreffen, nicht nur wegen der größeren Häufigkeit an dieser Stelle, sondern auch, weil gerade gegen das Ende der Reichweite der Unterschied zwischen H- und α-Bahnen am geringsten ist.

Die 68 vermeßbaren Bahnen sind in Fig. 3 eingetragen. Die Abszisse bedeutet die Reichweite für trockene Luft von 15° C und 760 mm Hg und die Ordinate die Teilchenzahl für ein Reichweitenintervall von 0,78 cm Breite. Auf diese Weise sind die Bahnen bis zu 7 cm eingeordnet worden. Das führte zur dick umrandeten Verteilungskurve der Fig. 3. Über 7 cm hinaus gingen noch drei Teilchen.

[1]) Auf dem Original noch deutlicher zu erkennen.

In dieser Verteilungskurve sind nun die Teilchen durch schräge Schraffur herausgehoben, die sicher als H-Teilchen erkannt worden sind, während die waagerechte Schraffur die erkannten α-Teilchen bezeichnen soll. Der nicht schraffierte Teil des Diagramms stellt die Teilchen dar, bei denen die Frage, ob α-Teilchen oder H-Teilchen, unbeantwortet geblieben ist. Von den 71 Teilchen dieses Diagramms konnten nur wenig mehr als die Hälfte identifiziert werden, während der Rest wegen Unschärfe zweifelhaft geblieben ist.

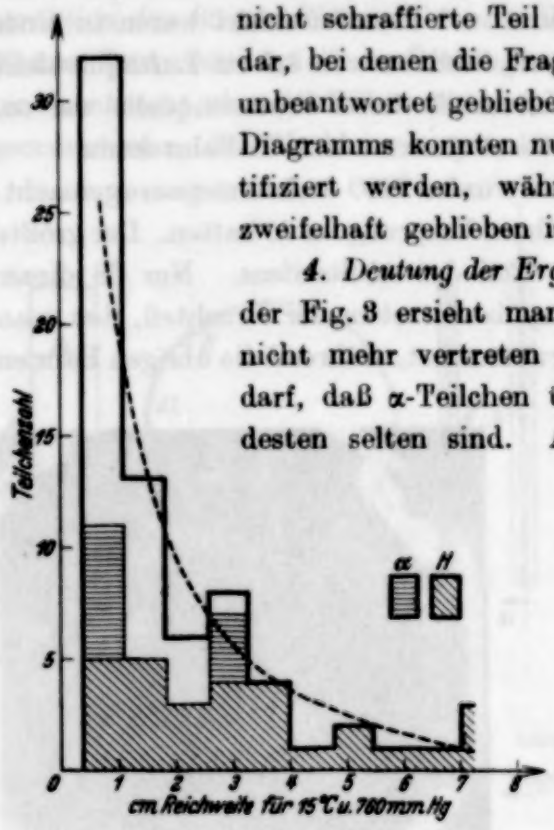


Fig. 3. Versuchsergebnis.

4. Deutung der Ergebnisse. Aus der Verteilungskurve der Fig. 3 ersieht man, daß von 3,3 cm an α-Teilchen nicht mehr vertreten sind, so daß man also schließen darf, daß α-Teilchen über 3,3 cm Reichweite zum mindesten selten sind. Allerdings ist selbst die Zahl der beobachteten α-Teilchen so gering, daß sie auch durch eine minimale radioaktive Infektion des Al erklärt wäre, deren Nachweis nach anderen Methoden schwierig wäre. Dieser Punkt soll gelegentlich einer späteren Aufnahmeserie geprüft werden. Es ist natürlich auch denkbar, daß die bei der Umwandlung zu erwartenden α-Teilchen eine so kurze Reichweite haben, daß sie hier nicht mehr erfaßt werden konnten.

Um Aussagen über die Reichweite der Protonen machen zu können, bedarf es einer etwas genaueren Diskussion. Al-Umwandlungen gehen in allen Tiefen des Al-Streifens vor sich, und zwar mit gleicher Häufigkeit, weil die Neutronenintensität als konstant angesehen werden kann. Zur Beobachtung können aber nur die Teilchen gelangen, welche innerhalb einer Oberflächenschicht entstehen, deren Dicke gleich der ursprünglichen Reichweite der Teilchen ist. Für den einfachsten Fall einer einzigen homogenen Protonengruppe ist leicht einzusehen, daß die beobachteten Reichweiten der austretenden Teilchen gleichmäßig über den ganzen Bereich von 0 bis zur Maximalreichweite verteilt sein müssen, unabhängig von der Austrittsrichtung. Die Verteilungskurve nach Art der Fig. 3 sollte hiernach horizontal verlaufen, wenn wirklich alle austretenden Teilchen zur Beobachtung und Ausmessung gelangten. In Wirklichkeit aber kann nur ein

bestimmter Raumwinkel erfaßt werden, der wesentlich durch die Ausdehnung des Lichtbandes begrenzt ist und um so kleiner ist, je größer die Reichweite der Teilchen ist. Die Abhängigkeit des Raumwinkels von der Reichweite wurde berechnet und ist in Fig. 3 als gestrichelte Kurve eingezeichnet[1]). Die Kurve fällt innerhalb der statistischen Schwankungen mit der beobachteten Verteilungskurve der Reichweiten zusammen, d. h. alle Reichweiten erscheinen in der Tat in einem gegebenen Raumwinkel gleich häufig. Teilt man den ganzen Bereich der beobachteten Reichweiten in drei gleiche Teile und bestimmt für jeden Teil die Zahl der Teilchen pro Einheit des Raumwinkels, so verhalten sich diese drei Zahlen wie 78 : 69 : 57. Das Ergebnis ist also verträglich mit der Annahme, daß die Protonen eine einzige homogene Gruppe bilden, deren Reichweite etwas größer als 7 cm ist. Daß dies genau zutrifft, ist allerdings schon wegen der Inhomogenität der Neutronen nicht anzunehmen. Nimmt man für die drei beobachteten Teilchen von mehr als 7 cm Reichweite dieselbe Verteilungsdichte an wie für die übrigen, so gelangt man zu einer maximalen Reichweite der Protonen von rund 9 cm.

5. Umwandlungen im Gas. Neben den 142 Bahnen aus Al wurden noch eine große Zahl Protonenbahnen und 30 Umwandlungen durch Neutronen im Füllgas der Kammer beobachtet, von denen 12 vermeßbar waren. Unter diesen 30 Aufnahmen sind 29, bei welchen als Umwandlungsprodukt sicher α-Teilchen (oder noch schwerere) beobachtet worden sind, während es in einem Falle fraglich blieb, ob ein α- oder H-Teilchen entstanden ist. Die Bahnlängen der 12 vermessenen α-Teilchen sind aus der Fig. 4 zu entnehmen. Hier ist als Abszisse die Reichweite in Normalluft und als Ordinate die Häufigkeit der beobachteten Reichweite abgetragen. Die obere Häufigkeitsverteilung in Fig. 4 ist Messungen von Harkins,

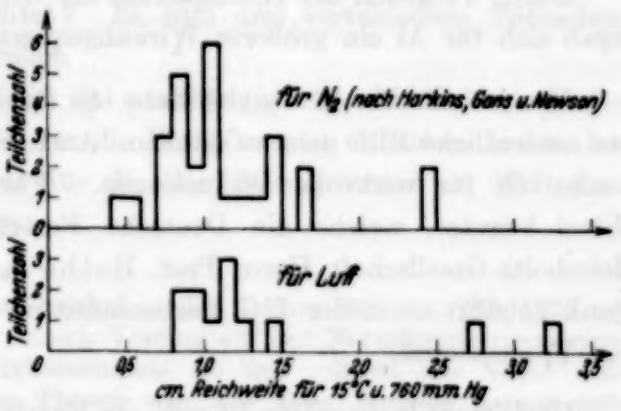


Fig. 4. Häufigkeitsverteilung der Bahnlängen der Umwandlungsprodukte aus dem Gas.

[1]) Streng genommen wäre noch die Richtungsverteilung der austretenden Teilchen zu berücksichtigen gewesen (Lambertsches Gesetz). Dies schien jedoch in Anbetracht der erheblichen statistischen Schwankungen nicht lohnend.

Gans und Newson[1]) entnommen und zum Vergleich hier wiedergegeben. Die Übereinstimmung ist sehr gut, obwohl Harkins und Mitarbeiter mit anderer α-Quelle (Ms Th und Th X bzw. Rd Th) gearbeitet haben. Die längste beobachtete Bahn eines Atomrestes betrug 0,55 cm, das dazugehörige α-Teilchen hatte eine Reichweite von 3,28 cm. Beide Bahnen bildeten einen Winkel von 145° miteinander. Daraus bestimmte sich nach Harkins und Mitarbeiter[1]) unter Zugrundelegung der dort angegebenen Massen und der Annahme einer ${}_7N^{14}$-Umwandlung die Energie des stoßenden Neutrons zu $14{,}45 \cdot 10^6$ e-Volt und der Energieverlust (γ-Strahlung nach Harkins) zu $7{,}44 \cdot 10^6$ e-Volt.

Vergleicht man die Häufigkeiten der Umwandlungen in Al und im Gas und berücksichtigt die Verschiedenheit der wirksamen Schichtdicken und Neutronenintensitäten in den beiden Fällen, so ergibt sich, daß der Wirkungsquerschnitt von Al einige Male größer ist, als der von Sauerstoff und Stickstoff.

6. Zusammenfassung. In der Wilson-Kammer wurde Al mit Neutronen beschossen. Als Umwandlungsprodukte fanden sich Protonen von maximal etwa 9 cm Reichweite sowie eine geringe Zahl von α-Teilchen, deren Ursprung noch nicht völlig gesichert ist.

Einige Umwandlungen in der Luft wurden ebenfalls beobachtet.

Durch Vergleich der Häufigkeiten der Umwandlungen in Al und Luft ergab sich für Al ein größerer Wirkungsquerschnitt als für Luft.

Herrn Prof. Dr. W. Bothe habe ich für seine fördernden Ratschläge und freundliche Hilfe sehr zu danken. Auch Herrn Dr. R. Fleischmann danke ich für wertvolle Diskussionen. Für die Untersuchung wurden Mittel benutzt, welche die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Helmholtz-Gesellschaft Herrn Prof. Bothe zur Verfügung gestellt haben. Dank gebührt auch der I. G. Farbenindustrie für kostenlose Überlassung von Filmmaterial.

Heidelberg, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, im April 1935.

[1]) W. D. Harkins, D. M. Gans und H. W. Newson, Phys. Rev. **44**, 529, 1933.

Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie. III[1]).

Von **K. Vogtherr** in Karlsruhe.

(Eingegangen am 1. April 1935.)

III. Die Erklärung der physikalischen Tatsachen.

Es liegt auch rein physikalisch betrachtet keine Veranlassung vor, die bisherigen Begriffe von Zeit, Raum, Kausalität und Naturwirklichkeit zu verlassen (selbst wenn dies erkenntnistheoretisch möglich wäre) und sie durch neue, „den Tatsachen besser angepaßte" zu ersetzen. Von einer durch die experimentelle Forschung herbeigeführten Notlage, welche dazu zwinge, die genannten Grundbegriffe abzuändern, wie man dies in relativitätstheoretischen Schriften und Vorträgen immer zu hören bekommt[2]), kann gar keine Rede sein. Denn die von so hervorragenden Forschern, wie Hertz, Lenard, Michelson, Stokes u. a. vertretene *Hypothese des an der Erdoberfläche mitbewegten Äthers* vermag alle experimentellen Tatsachen, die zur Aufstellung der Relativitätstheorie Veranlassung gegeben haben, befriedigend zu erklären. Welches sind denn diese experimentellen Erfahrungen, wenn man sie ohne Voreingenommenheit und ohne jedes theoretische Beiwerk betrachtet? Es sind drei verschiedene Tatsachen über die Lichtbewegung, nämlich

1. die Lichtgeschwindigkeit ist unabhängig von der Bewegung der Lichtquelle, und zwar gilt dies für die Fortpflanzung irdischen Lichtes an der Erdoberfläche ebenso wie für die des Sternenlichtes im Weltraum (de Sitter, Stark, Sagnac);

---

[1]) Siehe die vorhergehenden Artikel in ZS. f. Phys. **94**, 261, 785, 1935. — [2]) So sagt W. Heisenberg in seinem Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Hannover, die Relativitätstheorie sei uns „durch die Natur aufgezwungen worden" ... „Diese Theorie war aus einer Notlage heraus entstanden. Die klassische Physik geriet bei dem Versuch der konsequenten Deutung gewisser subtiler Experimente — insbesondere des berühmten Experiments von Michelson — in Widersprüche. Ihre außerordentliche Bedeutung liegt in erster Linie in der ganz unerwarteten Erkenntnis, daß die konsequente Verfolgung des von der klassischen Physik vorgezeichneten Weges die Abänderung der Grundlagen dieser Physik erzwingt" (Naturwissensch. **22**, 669, 1934). — Ebenso H. Reichenbach: „In diesem Falle schienen alle bisher benutzten gedanklichen Methoden zu versagen ... Der Widerspruch der optischen Versuche war nicht mehr im Rahmen der alten Erkenntnisbegriffe lösbar, und es bedurfte einer philosophischen Analyse des Raum- und Zeitbegriffs, um die relativistische Physik aufbauen zu können" (Logos, Bd. 10, S. 352).

2. die Lichtgeschwindigkeit an der Erdoberfläche hat, bezogen auf diese, stets nach allen Richtungen den gleichen Wert, abgesehen von dem Einfluß der Erdrotation (Michelson-Versuch, Versuch von Michelson und Gale);

3. der aus dem Weltraum in den Bereich der bewegten Erde eindringende Lichtstrahl wird von der Erdbewegung seitlich nicht abgelenkt (Aberration).

Das ist aber auch alles. Niemals ist bis jetzt durch ein Experiment bestätigt worden, daß das Licht in allen im *gleichen* Raum gegeneinander bewegten Inertialsystemen die gleiche Geschwindigkeit nach allen Richtungen hat, oder daß auch nur die Messung des Quotienten Lichtweg : Lichtzeit in allen diesen Systemen die gleiche Verhältniszahl ergibt und daß die elektrischen und optischen Experimente in allen diesen Systemen sich in genau gleicher Weise abspielen. Es ist dies nur eine von der Relativitätstheorie aufgestellte unbewiesene Hypothese, aber *keine Tatsache*, und zudem eine Hypothese, die, wie wir sahen, auf ganz absurde Konsequenzen führt, so daß alle bisherige Erfahrung ebenso wie die Natur unseres Denkens von vornherein dagegen spricht.

Man pflegt gegen die Hypothese des mitgeführten Äthers einzuwenden, daß für sie ein Widerspruch zwischen dem *Experiment von Fizeau* über die Mitführung des Lichtes in strömenden Flüssigkeiten und strömender Luft und dem *Experiment von Michelson* bestehe, welch letzteres für die Mitführung des Äthers an der Erdoberfläche spricht, während ersteres zeige, daß bewegte Luft den Äther nicht mitzuführen vermag[1]). In der Tat liegt hier kein Widerspruch vor, sondern nur eine voreilige Verallgemeinerung. Aus dem Umstand, daß die Luft der Atmosphäre den Äther nicht mitzuführen vermag (was übrigens auch nur zutrifft, wenn es erlaubt ist, die Verhältnisse in der engen Röhre des Versuchs auf die mächtige freie Erdatmosphäre zu übertragen), darf man nicht schließen, daß der Äther überhaupt nicht mitgeführt und auch nicht mitbewegt sein kann[2]). Es muß ja keineswegs gerade die Lufthülle der Erde für die Mitbewegung des Äthers verantwortlich gemacht werden; wahrscheinlicher ist, daß hier die Gravitation eine Rolle spielt, und daß es die Schwerkraft ist, welche den Äther *mitsamt* der Luft an der Erdoberfläche festhält.

Ferner soll ein Widerspruch bestehen zwischen dem Versuch von Michelson und der *Aberration der Gestirne*, da bei mitgeführtem Äther eine Aberration nicht auftreten könne. Dies mag der Fall sein, wenn man an

---

[1]) So spricht z. B. H. Reichenbach von dem „Widerspruch der beiden optischen Versuche" (von Fizeau und Michelson), der „das Ausgangsproblem der speziellen Relativitätstheorie" sei (Logos **10**, 351, 1921/22. — [2]) Siehe Naturw. Wochenschr. **20**, 393, 1921.

der überlieferten Wellenlehre des Lichtes streng festhält. Man ist jedoch neuerdings unabhängig von dem hier besprochenen Tatsachenkomplex darauf geführt worden, der strahlenden Energie Trägheit zuzusprechen und eine Art Synthese zwischen Emissions- und Undulationstheorie des Lichtes einzuführen. Diese Trägheit der strahlenden Energie vermag, wie uns scheint, auch die Aberration zu erklären, indem die von der Ätherbewegung geforderte seitliche Ablenkung des Lichtstrahles (der Energiebahn der Lichtwellen) durch Trägheit zunächst verhindert wird[1]). Wenn das Licht in gewissem Sinne „korpuskulare Eigenschaften" zeigt, wie dies die Vertreter der Relativitätstheorie selbst annehmen[2]), warum soll dann nicht auch die Aberration eine Manifestierung dieser „korpuskularen Eigenschaften" sein?, — wodurch alles ohne weitere Komplikationen sich erklärt und die Relativitätstheorie mitsamt ihrer unverständlichen Zeitrelativierung überflüssig wird[3]).

Stellt man sich den Weltraum erfüllt mit einer Flüssigkeit vor, die bis an die Oberfläche der Gestirne reicht, und diese Flüssigkeit der allgemeinen Gravitation unterworfen, so wird sie bestimmte Strömungen aufweisen. Man gewinnt so einen mathematisch brauchbaren Ansatz für die Hypothese der Ätherbewegung bzw. der gegenseitigen Bewegung der regionalen Systeme konstanter Lichtgeschwindigkeit. Denkt man sich die gedachte Flüssigkeit reibungslos, so wird sie vermutlich die Drehbewegung der Erde nicht mitmachen, sondern nur deren Translationsbewegung um die Sonne[4]). Genau so kann man sich die Strömungen des den Weltraum erfüllenden Äthers vorstellen, womit nicht gesagt sein soll, daß der Äther sonst irgendeine

[1]) Siehe K. Vogtherr, Astr. Nachr. Nr. 5203, 1922 und Nr. 5317, 1924 sowie Naturw. Wochenschr. **21**, 20, 1922. Der Fizeau-Versuch wird dabei ohne Mitführung des Äthers in der üblichen Weise nach der Elektronentheorie von Lorentz erklärt. Ebenso macht das Dopplersche Prinzip keine Schwierigkeiten. — Eine kurz zusammenfassende Darstellung der Hypothese des mitbewegten Äthers findet sich in Grimsehls Lehrbuch der Physik, 6. Aufl., Bd. II [2], 1934, herausgegeben von R. Tomaschek. — [2]) So auch W. Heisenberg in seinem Vortrag auf der Naturforscherversammlung l. c., S. 670. Ebenso sagt der Relativist A. S. Eddington: „Die Frage, ob elektrische Energie, die nicht an elektrische Ladungen gebunden ist, Masse besitzt, muß beim Licht bejaht werden" (Raum, Zeit, Schwere, S. 64). — [3]) Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß seinerzeit H. A. Lorentz, welcher durch seine Theorie vom ruhenden Weltäther der Vorläufer Einsteins wurde, das Bekenntnis ablegte: „Ich muß gestehen, daß mich bisweilen die Furcht befällt, wir seien (mit der Theorie vom ruhenden Äther) ganz auf den verkehrten Weg geraten" (Verh. d. 70. Naturforschervers. Düsseldorf 1898, S. 57). — [4]) Damit wäre Übereinstimmung mit dem Versuch von Michelson und Gale hergestellt, welcher zeigte, daß die Lichtbewegung an der Rotation der Erde nicht teilnimmt (siehe Naturwissensch. 1925, S. 485).

Ähnlichkeit mit einer Flüssigkeit zu haben braucht. Man kann auch die Vorstellung eines substantiellen Äthers dabei ganz fallen lassen und nur den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Gravitation und Lichtbewegung festhalten. Auf einen solchen Zusammenhang führt auch folgende Überlegung: Das Gravitationsfeld der Erde wird von der Erde mitgeführt, es ist praktisch nur in der Umgebung der Erdkugel vorhanden. Die Bewegung einer irdischen Lichtquelle beeinflußt das Gravitationsfeld der Erde nicht. Das Gravitationsfeld im interstellaren Raume, das durch Zusammenwirken zahlloser einzelner Gravitationskräfte entsteht, wird von den einzelnen zueinander bewegten Gestirnen nicht mitgeführt. Ebenso wird das dynamische Bezugssystem der Lichtgeschwindigkeit, zu welchem diese konstant ist, von der Erde in deren Umgebung mitgeführt, es ist unabhängig von der Bewegung einer irdischen Lichtquelle, und im interstellaren Raum ist es unabhängig von der Bewegung des das Licht emittierenden Gestirns. Es liegt nahe, beiden Feldern dasselbe physische Substrat zugrunde zu legen, zum mindesten läßt sich sagen, daß durch solche Überlegungen ein Zusammenhang zwischen Gravitation und Lichtbewegung bzw. dem elektromagnetischen Feld wahrscheinlich gemacht wird.

Da wir annehmen, daß die Gestirne, ebenso wie die Erde, den Äther ihrer Umgebung mit sich führen, so ergibt sich eine Krümmung des Lichtstrahles beim Übergang aus dem mitgeführten Äther in den Weltraumäther, welche eine scheinbare Verschiebung des Weltkörpers in der Bewegungsrichtung desselben zur Folge hat. Legt man die Tangenten an den abgehenden und ankommenden Strahl und fällt man von deren Schnittpunkt eine Senkrechte auf die gerade Verbindungslinie Stern—Beobachter, bezeichnet man ferner die dem Stern anliegende Kathete mit a, so erhält man für den Ablenkungswinkel mit genügender Näherung die Formel $\varepsilon = \frac{v \cdot a}{c \cdot (s - a)}$ (in Bogenmaß), wobei a von der Mächtigkeit und Schichtung des mitgeführten Äthers und vom transversalen Mitführungskoeffizienten des Lichtes abhängig ist (v = Geschwindigkeit des Gestirns gegenüber dem Weltäther senkrecht zum Visionsradius, s = Entfernung, c = Lichtgeschwindigkeit).

Setzt man einen geschätzten Wert für a ein, so ergibt sich, daß die Ablenkung für Venus oder Mars in Erdnähe möglicherweise bis zu 1″ und darüber ansteigt und eventuell beobachtbar wäre. Genaueres ist durch Rechnung nicht zu ermitteln, da a nicht bekannt ist.

Die Hypothese, daß der Äther an der Erdoberfläche ruht, bzw. an der Translation der Erde um die Sonne teilnimmt, ermöglicht nun eine *Be-*

stimmung der Glz. an der Erdoberfläche mit Licht- oder elektrischen Signalen, welche auch dem Bewegungszustand des Äthers Rechnung trägt, also eine Bestimmung mit der höchsten zur Zeit erreichbaren theoretischen und praktischen Genauigkeit. Diese Ermittlung bleibt allerdings so lange hypothetisch, bis die Hypothesen, auf welchen sie beruht, eine Verifikation durch Beobachtung und Experiment erfahren haben. Diese Verifikation ist aber theoretisch und wahrscheinlich in Zukunft bei weiterer Verfeinerung unserer experimentellen Methoden auch praktisch möglich[1]). Die Glz.-Ermittlung ist also auch mit Lichtsignalen prinzipiell durchführbar, und sie unterscheidet sich grundsätzlich in nichts von anderen physikalischen Feststellungen, welche gewisse Hypothesen zur Voraussetzung haben. Mit einer frei gewählten Festsetzung hat sie nichts zu tun.

Aber abgesehen davon, welche dieser Hypothesen zutreffen und wie es sich mit der Lichtbewegung im einzelnen verhalten mag, erscheint es auf alle Fälle richtiger, anstatt unsere Vorstellungen von Zeit, Raum und Wirklichkeit zu komplizieren, die Komplikation in den physikalischen Vorgängen und deren Zusammenwirken zu suchen. Auf diesem Gebiet hat man bei gründlichem Forschen bisher stets aufklärende Entdeckungen gemacht, die Ergründung der Fundamente und Voraussetzungen naturwissenschaftlicher Erkenntnis aber vermag der Physiker nur im Zusammenwirken mit der philosophischen Forschung und unter Beachtung des von ihr Geleisteten zu fördern. Allerdings kann er dabei verlangen, daß diese über ein gründliches Wissen der naturwissenschaftlichen Ergebnisse, Probleme und Forschungsmethoden verfügt, damit sie ihn nicht mit unverständlichem Wortschwall langweilt, sondern Vertiefung und Förderung auch auf seinem eigenen Gebiet zu bieten vermag.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, daß die Hypothese von den verschiedenen gleichzeitigen Systemzeiten abgelehnt werden muß, und zwar, um es kurz zu wiederholen, in der Hauptsache aus folgenden Gründen:

1. Weil sie eine gänzlich unanschauliche Vorstellung von „Zeit" einführt, während die absolute, d. h. eindeutige Zeit, wie ausgeführt, eine anschaulich völlig klare und exakte Vorstellung ist; weil die unmittelbare Anschauung, wie gezeigt, die eindeutige Gleichzeitigkeit als einen *notwendigen*, andere Gleichzeitigkeiten ausschließenden Ordnungsbegriff auf-

[1]) Man kann z. B. daran denken, durch den möglichst empfindlich gemachten Kondensatorversuch nach Trouton-Noble die von der Erdrotation herrührende Komponente der Ätherbewegung nachzuweisen. Vgl. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **78**, 743, 1925; **80**, 509, 1926 und Probl. d. Glz., S. 115.

weist; weil ferner eine Änderung im Ablauf der Uhren nicht die Zeit selbst ändert, sondern physikalische Vorgänge *innerhalb* der Zeit.

2. Weil der Begriff einer relativen und doch prinzipiell feststellbaren, also realen Glz. notwendig auf den Begriff einer relativen, vom Beobachter oder Bezugskörper abhängigen Realität und damit zur Zerstörung des Wirklichkeitsbegriffes führt. Drastisch zeigt sich dies an den physikalisch unmöglichen Vorgängen und Beziehungen, die beim Übergang von einem berechtigten System zu einem anderen auftreten würden.

3. Weil die mit dieser Annahme von relativer Zeit verknüpfte Theorie mit der richtig verallgemeinerten sonstigen Naturerfahrung nicht übereinstimmt, welche lehrt, daß Bewegungen auf ein dynamisches Bezugssystem gesetzmäßig zu beziehen sind, daß reale Veränderungen reale Ursachen haben, und welche dem Relativitätsprinzip, wonach die Trägheitsbewegung keinen Einfluß auf physikalische Vorgänge hat, auch für bewegte Uhren keine Ausnahme gestattet.

4. Weil keine unabweisbaren physikalischen Tatsachen eine solche Auffassung von „Zeit" zwingend fordern, vielmehr alle Beobachtungen und Experimente sich auch auf Grund der bisherigen eindeutigen Zeitauffassung erklären lassen, wobei diese Erklärung obendrein weniger Hypothesen und keine derart gekünstelten Annahmen benötigt. Kurz gesagt: *weil diese neue Zeitauffassung eine ganz unnötige Komplikation schafft.*

IV. Der absolute Raum und die absolute Zeit.

Man hat geglaubt, das Problem der Glz. an verschiedenen Orten durch die Analogie mit der Gleichortigkeit zu verschiedenen Zeiten aufhellen zu können, indem man behauptete, daß die eindeutige, absolute Feststellung im einen Falle ebenso unmöglich sei wie im andern[1]), und hat es dabei mit der Frage des absoluten Raumes und der absoluten Bewegung im Sinne Newtons in Verbindung gebracht. Würde man eine Beobachtung machen, die mit dem Einsteinschen Relativitätsprinzip nicht übereinstimmt, z. B. einen positiven Ausfall des Michelson-Versuchs feststellen, so hätte man — wurde behauptet — eine absolute Bewegung festgestellt, daher sei ersteres ebenso unwahrscheinlich wie letzteres[2]). Es versteht sich aber von selbst,

---

[1]) Siehe A. S. Eddington, Raum, Zeit, Schwere, 1923, S. 53. — [2]) So sagt J. Jeans: „Eine ‚wahre' Zeit setzt das Vorhandensein eines im Raume ruhenden Körpers voraus. Und wir haben nicht nur keine Mittel, um festzustellen, wann ein Körper im Raume ruht, sondern alles spricht dafür, daß diese Aussage überhaupt sinnlos ist ... Das besagt, daß ein Ereignis in der Zeit ebensowenig auf objektive Art lokalisiert werden kann wie im Raum. Infolgedessen gab Einstein die Begriffe des absoluten und objektiven Raumes

daß Bewegung gegen den Äther bzw. das ausgezeichnete System konstanter Lichtgeschwindigkeit keine Absolutbewegung im strengen Newtonschen Sinne ist, sondern ebenso eine *gegenseitige* Bewegung zweier physikalischer Gegenstände *zueinander*, wie irgendeine andere festgestellte Bewegung. Dies trifft zu, auch wenn der Weltäther als in sich unbewegt, d. h. ohne gegenseitige Bewegung seiner Gebiete, vorgestellt wird, um so einleuchtender aber ist es, wenn Bewegungen der einzelnen Äthergebiete gegeneinander angenommen werden. Die Begründung der Relativitätstheorie durch die Unzulässigkeit des Begriffs einer Absolutbewegung ist also aus der Luft gegriffen, und die Ablehnung des Relativitätsprinzips in der Einsteinschen Fassung keineswegs gleichbedeutend mit der Anerkennung einer Absolutbewegung im Sinne Newtons, was besonders betont werden muß.

Ferner muß gesagt werden, daß der Analogieschluß: es wird sich mit der Gleichzeitigkeit an verschiedenen Orten ebenso verhalten wie mit der Gleichortigkeit von Ereignissen zu verschiedenen Zeiten, welche je nach dem Bezugskörper verschieden ausfällt, fehlgeht. Da könnte man ebensogut schließen: weil der Raum drei Dimensionen hat, wird es sich mit der Zeit vermutlich ebenso verhalten. Die Begründung wäre in beiden Fällen die gleiche, nämlich eine *vorausgesetzte*, bis ins einzelne gehende Analogie zwischen Zeit und Raum. Durch derartige Fehlschlüsse kann die Heterogenität von Zeit und Raum gewiß nicht aus der Welt geschafft werden. Zu der Gleichortigkeit von Ereignissen zu verschiedenen Zeiten ist aber noch folgendes zu sagen: Da der Ort als *gegenseitige* Lage und *gegenseitiger* Abstand der physikalischen Gegenstände, Körper, Ereignisse definiert werden muß (ebenso wie die Bewegung als *gegenseitige* Lage- und Abstandsänderung), so bedeutet gleicher Ort gleiche gegenseitige Lage und Abstand

---

und einer ebensolchen Zeit auf ... Die Natur kennt nur Relativgeschwindigkeiten; es gibt keinen festen Hintergrund von Raumpunkten, in bezug auf den eine Bewegung in absoluten Größen gemessen werden kann, und folglich (!) auch keinen absoluten Zeitstrom, relativ zu welchem sich Zeitintervalle messen lassen. Von dieser Grundhypothese geht die Relativitätstheorie aus ... Sollte sich je das Gegenteil herausstellen (daß nämlich ein Experiment dem Einsteinschen Relativitätsprinzip widerspricht), so wäre es sogleich möglich, eine absolute Geschwindigkeit im Raum zu messen und die fragliche Beobachtung würde uns ein absolutes Raum-Zeitgerüst liefern" (S. 109, l. c.). Ebenso A. S. Eddington: „Es zeigt sich, daß der physikalische Raum und die physikalische Zeit in engem Zusammenhang mit der Bewegung des Beobachters stehen". (Raum, Zeit, Schwere, 1923, S. V.) Man halte dagegen die Behauptung H. Reichenbachs, daß „die Relativität der Glz. mit der Relativität der Bewegung überhaupt nichts zu tun hat", woraus hervorgeht, daß die Anhänger Einsteins sich über die Grundfragen der Theorie noch nicht geeinigt haben. Vgl. dazu auch Probl. d. Glz., S. 54.

zweier, dreier, . . ., usw. Gegenstände bzw. Ereignisse. Es kommt also darauf an, wieviel Gegenstände man in den Begriff „gleicher Ort" einbezogen sich denken will. Sind es z. B. drei Gegenstände, so liegt Gleichortigkeit zu verschiedenen Zeiten vor, wenn die Abstände dieser drei Gegenstände wieder die gleichen geworden sind. Zieht man *alle* Gegenstände der Welt in den Begriff ein, so ist Gleichortigkeit in folgenden Zeiten, d. h. die Wiederkehr gleicher Abstände aller Dinge und Ereignisse, allerdings praktisch unmöglich, theoretisch aber denkbar. Wichtig ist nun, daß bei dieser Fassung des Begriffs die Gleichortigkeit eindeutig („absolut"), unabhängig vom Bezugskörper und prinzipiell feststellbar geworden ist, wie wir das gleiche auch von der Glz. behaupten. Die in der Relativitätstheorie gesuchte und nur vermeintlich gefundene Analogie liegt also bei richtiger Auffassung in der Tat vor, aber mit entgegengesetzter Bedeutung. Mit dem absoluten Raum Newtons jedoch hat die „absolute", d. h. eindeutige (invariante), Zeit und Glz. in dem hier gemeinten Sinne nicht das Geringste zu tun, und diejenigen, welche glauben, die absolute Zeit durch Hinweis auf den absoluten Raum und die absolute Bewegung in Mißkredit bringen zu können, geraten in den Verdacht, durch bloßen Wortgleichklang sich täuschen zu lassen.

V. Das Relativitätsprinzip.

Der Schluß: die elektromagnetischen, optischen und mechanischen Vorgänge gehen in allen im *gleichen* Raum gegeneinander bewegten Inertialsystemen in gleicher Weise vor sich und es gilt ein *Relativitätsprinzip* in diesem Sinne, denn sonst könnte man durch Experimente absolute gleichförmige Translationsbewegung feststellen — ist also, wie gesagt, ein Fehlschluß. Es müßte heißen: sonst könnte man eine Bewegung gegen den Äther bzw. gegen ein durch konstante Lichtgeschwindigkeit ausgezeichnetes System feststellen, was doch etwas anderes ist als Absolutbewegung im Sinne Newtons. Dieser Schluß macht die Voraussetzung, daß es keinen Äther bzw. kein ausgezeichnetes System konstanter Lichtgeschwindigkeit geben kann, ohne daß dafür eine hinreichende Begründung beigebracht wird. Es fehlt der Beweis, daß die Annahme der Nichtexistenz des Äthers bzw. eines ausgezeichneten Systems konstanter Lichtgeschwindigkeit und der Unmöglichkeit einer Bewegung gegen dasselbe eine vernünftige ist und die Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Es muß auch betont werden, daß die Äthervorstellung und die Erklärung, wie sie hier den beobachteten Tatsachen gegeben wird, keineswegs dem Relativitätsprinzip als solchem widerspricht, sondern nur dem Relativitätsprinzip in der Fassung, die ihm die Relativitätstheorie gegeben hat.

Denn das Relativitätsprinzip behauptet seinem eigentlichen Sinne nach nur, daß die Trägheitsbewegung ohne Einfluß auf physikalische Vorgänge ist und daß es unmöglich sei, aus Beobachtungen einen Schluß auf absolute Translationsbewegung zu ziehen. Damit steht auch die oben gegebene Erklärung der Tatsachen, wie nicht näher ausgeführt zu werden braucht, in Übereinstimmung. Auch nach unserer Auffassung gelten in zueinander bewegten Inertialsystemen die gleichen Naturgesetze, nur darf man den Äther und seinen Bewegungszustand dabei nicht vergessen. Das eigentliche Relativitätsprinzip bleibt also gewahrt (sogar besser als in der Relativitätstheorie), wennschon das durch Beobachtungen nicht gestützte Einsteinsche Relativitätsprinzip verworfen wird.

Einstein begründet seine Fassung des Relativitätsprinzips, welche der Ausgangspunkt der ganzen Theorie ist, mit folgendem Satz: „Daß ... ein Prinzip von so großer Allgemeinheit, welches auf einem Erscheinungsgebiet mit solcher Exaktheit gilt (gemeint ist das Relativitätsprinzip in der Mechanik), einem anderen Erscheinungsgebiet (der Elektrodynamik) gegenüber versage, ist a priori wenig wahrscheinlich"[1]). Er verallgemeinert also das Relativitätsprinzip der Mechanik und erhebt es zu allgemeiner Gültigkeit. Mit gleichem Recht kann man aber auch behaupten: daß ein Gesetz von so großer Allgemeinheit wie dasjenige, wonach Bewegungen und Fortpflanzungen auf ein dynamisches Bezugssystem gesetzmäßig bezogen werden müssen und nur ihm gegenüber Konstanz der Geschwindigkeit besteht, ein Gesetz, das auf dem ganzen Gebiet der Mechanik mit solcher Exaktheit gilt, auf einem anderen Erscheinungsgebiet (der Optik und Elektrizitätslehre) versage, ist a priori wenig wahrscheinlich. Und ebenso kann man mit gleichem Recht behaupten: Es ist a priori wenig wahrscheinlich, daß ein Prinzip von so umfassender Geltung wie das Kausalprinzip, wonach reale Veränderungen reale Ursachen haben, allein gegenüber bewegten Uhren versage[2]).

Wer nun den ersten Satz in der Weise durchführt, daß er gegen den zweiten und dritten verstößt, hat offensichtlich nichts gewonnen und, anstatt eine einheitliche Erklärung der Naturvorgänge zu erreichen, die Schwierigkeiten einer solchen vermehrt. Er verfehlt sich selbst gegen das Erkenntnisprinzip, auf welches er sich im ersten Satze stützt, und hebt dadurch die Begründung auf. Es ist klar, wo hier der Fehler steckt: er besteht darin, daß die Analogieschlüsse am unpassenden Orte angebracht werden, so daß sie mit anderen nicht minder berechtigten Analogieschlüssen

[1]) Über die spez. u. allg. Relativitätstheorie, 5. Aufl., S. 9. — [2]) Vgl. ZS. f. Phys. **94**, 273, 274. 1935.

in Konflikt geraten. Eine Erklärung der experimentellen Tatsachen, welche *allen drei* Sätzen gerecht wird, hat gegenüber einer Deutung, welche die zwei letzten Sätze opfert, um den ersten durchzuführen, die dreifache Übermacht der Beweisgründe auf ihrer Seite.

VI. Die allgemeine Relativitätstheorie.

Es wird behauptet, daß in dem vierdimensionalen Kontinuum der *allgemeinen Relativitätstheorie* die Relativität und Vieldeutigkeit der räumlich-zeitlichen Abmessungen der speziellen Theorie durch die Invarianz des „vierdimensionalen Abstandes" zweier Ereignisse aufgehoben sei. Aber es wird dies nur auf formal-mathematischem Wege und unter Verzicht auf jegliche Anschaulichkeit erreicht. So haben zwei Ereignisse, die durch ein direktes Lichtsignal verbunden werden können, in der vierdimensionalen „Welt" den vierdimensionalen Abstand $s = 0$, also *keinen* Abstand, obwohl sie an ganz verschiedenen Stellen des Raums vor sich gehen und obwohl das eine notwendig früher als das andere stattfindet, woraus der nur formal-mathematische Charakter und die gekünstelte Konstruktion dieser „Welt" deutlich hervorgeht. Ferner beachte man folgendes: Wenn die Ereignisse E_1 und E_2 den vierdimensionalen Abstand $s = 0$ haben und wenn das gleiche von den Ereignissen E_2 und E_3 gilt, so können dennoch die Ereignisse E_1 und E_3 einen von Null verschiedenen endlichen Abstand haben, weil das direkte Lichtsignal von E_1 nach dem Ort von E_3 früher ankommt, wie dasjenige, welches den Umweg über E_2 macht und von hier nach E_3 reflektiert wird. Ein „Kontinuum", in dem die Punkte A und B und ebenso die Punkte B und C zusammenfallen und die Punkte A und C dennoch einen endlichen Abstand haben sollen, muß aber grundsätzlich abgelehnt werden, weil ein solches Verhalten mit den Begriffen von Punkt und Abstand, welche *anschauliche* Denkgebilde sind, mit denen man nicht nach Belieben verfahren kann, in Widerspruch steht[1]).

Da die tiefe Wesensverschiedenheit von Raum und Zeit durch derartige rechnerische Kunstgriffe sich nicht aus der Welt schaffen läßt, so vermag auch die allgemeine Relativitätstheorie ein eigentliches Verständnis der Naturwirklichkeit nicht zu vermitteln. Das unvorstellbare vierdimensionale Raum-Zeitkontinuum vermittelt nur eine rechnerische Ordnung der Ereignisse in unserem Kopfe und ist dem Verfahren ähnlich, das man in

[1]) Vgl. dazu F. Sandgathe, l. c. S. 116. „Für die Vierheit" — heißt es dort — „gilt also gar nicht der für den Raum selbstverständliche Satz: Zwei Punkte, die beide von einem dritten Punkt keinen Abstand haben, haben auch untereinander keinen Abstand. Damit verliert die Vierheit als Existenzform der Ereignisse jede Ähnlichkeit mit dem Raum und wird unvorstellbar".

graphischen Fahrplänen anwendet, in welchen zu einer Raumdimension die Zeit in Gestalt einer zweiten Raumdimension hinzugefügt wird. Diese zweidimensionale „Raum-Zeitwelt", in welcher Raum und Zeit Dimensionen gleicher Art sind, ist ein brauchbares Symbol wirklicher Verhältnisse für den, der einen solchen Fahrplan zu benutzen versteht, sie existiert aber nicht etwa in der Wirklichkeit. Wollte man dem entsprechend die vierdimensionale Raum-Zeitwelt Einsteins nur als eine allerdings gänzlich unanschauliche Darstellung des Weltverlaufs ansehen und ihre Beziehung zur wirklichen Welt der Beziehung eines graphischen Eisenbahnfahrplans zur wirklichen Zugsbewegung oder einer Dampfdruckkurve zum wirklichen Dampfdruck analog setzen, so wäre nicht viel dagegen einzuwenden. Aber die Relativitätstheoretiker wären damit wohl nicht zufrieden, denn sie glauben mit der „Vierheit" einen Blick hinter die Geheimnisse der Natur zu tun. Sie messen der vierdimensionalen „Welt" eine tiefere, gleichsam metaphysische Bedeutung bei, sie soll der wirklichen Natur näher stehen als das bisherige Weltbild[1]). *Für die nüchterne Betrachtung ist dies eine auf Abwege geratene Metaphysik*, für sie ist die allgemeine Relativitätstheorie ein System von mathematischen Symbolen, im wesentlichen ein Zahlengefüge, welchem die Dinge und Ereignisse in der wirklichen Welt irgendwie entsprechen sollen. Es fragt sich nur, welche Deutung man den Symbolen gibt und ob überhaupt eine Deutung möglich ist ohne Verstoß gegen gewisse für jede Naturwissenschaft wesentliche und unaufhebbare Grundvorstellungen von Raum, Zeit, Kausalität und Wirklichkeit.

Dazu kommt noch, daß die allgemeine Relativitätstheorie mit den von der Astronomie ermittelten Tatsachen nicht mehr genügend übereinstimmt.

---

[1]) „Einstein und seine Anhänger wollen in der Vierheit die von der Natur geschaffene, wahre Existenzform der Ereignisse sehen. Wie für unsere Anschauungen die Körper im Raume sind, so denkt man sich anscheinend die Ereignisse von der allerdings ganz unanschaulichen Vierheit umfaßt und getragen. Daß sich für unsere Anschauung die Vierheit nur zerspalten in Raum und Zeit darstellt, das ist für sie gewissermaßen eine optische Täuschung". (F. Sandgathe, l. c., S. 120). Und dementsprechend der Relativist J. Jeans: „Die Natur weiß also nichts von einer Trennung von Raum und Zeit; sie hat es einzig mit dem vierdimensionalen Kontinuum zu tun, in dem Raum und Zeit unlöslich zusammengeschweißt sind zu dem Produkt, das wir als Raum-Zeit bezeichnen könnten. Unsere menschlichen Brillen zerfällen dies Kontinuum in Raum und Zeit und führen eine unechte (!) Unterscheidung zwischen ihnen ein, ähnlich wie eine astigmatische Brille das Sehfeld des normalen Menschen in eine Horizontale und eine Vertikale teilt..." (S. 117 a. a. O.). Ebenso A. S. Eddington: „In diese absolute (vierdimensionale) Welt der Relativitätstheorie muß man eindringen, wenn man nach der Wahrheit über die Natur strebt" (Raum, Zeit, Schwere, S. 46).

Die Beobachtungen anläßlich der letzten Sonnenfinsternis haben ergeben, daß die tatsächliche *Lichtablenkung* am Sonnenrande von dem von der Relativitätstheorie geforderten Betrag ziemlich stark abweicht (2,2″ gegen (1,75″), so daß man von einer Bestätigung der Theorie durch die Beobachtung nicht mehr reden kann[1]). Der Gegner erblickte schon zuvor in der Lichtablenkung nicht einen Beweis für die nicht-euklidische Beschaffenheit des physikalischen Raumes, sondern eher für die Existenz des Äthers. Denn es ist keineswegs verwunderlich, daß der Äther, wenn er existiert, in der Nähe derart gewaltiger Massen eine Modifikation seiner Beschaffenheit erfährt, welche dann auf die Lichtfortpflanzung Einfluß nehmen und eine Krümmung der Lichtbahn hervorrufen kann. Zeit- und Raumverzerrungen sind auch hier überflüssig.

Es wird zuweilen die Ansicht vertreten, daß die Relativitätstheorie mit der Lehre Kants von der „Idealität" des Raumes und der Zeit als Anschauungsformen übereinstimme und auf physikalischem Gebiet das gleiche durchführe, was Kant auf philosophischem Gebiet geleistet habe. Aber diese Ansicht ist unrichtig und verrät eine mangelhafte Kenntnis einer dieser Lehren oder beider. Wenn Kant lehrt, daß der Zeit (und dem Raume) keine absolute, transzendente Realität zukomme, so ist dies etwas ganz anderes, als Einstein meint, wenn er sagt, daß „dem Inbegriff gleichzeitiger Ereignisse nichts Reales entspreche" und daß durch die Relativitätstheorie „dem Raume und der Zeit der letzte Rest physikalischer Gegenständlichkeit genommen sei"[2]). Denn Kant versteht dabei die Realität im *metaphysischen* Sinne, im Sinne des An-sich-Seins, Einstein dagegen die Realität im *empirischen* Sinne, im Sinne der Physik, die Kant im Gegenteil der Zeit ausdrücklich zuerkennt. Denn er sagt: „Unsere Behauptungen lehren demnach die empirische Realität der Zeit, d. i. objektive Gültigkeit in Ansehung aller Gegenstände, die jemals unseren Sinnen gegeben werden mögen ... Dagegen streiten wir der Zeit allen Anspruch auf absolute Realität ab, da sie nämlich, auch ohne auf die Form unserer sinnlichen Anschauung Rücksicht zu nehmen, schlechthin den Dingen als Bedingung oder Eigenschaft anhinge ... Hierin besteht also die transzendentale Idealität der Zeit, nach welcher sie, wenn man von den subjektiven Bedingungen der sinnlichen Anschauung abstrahiert, gar nichts ist"[3]). — Es wäre also ein Mißverständnis im Hinblick auf die Idealität der Zeit als Anschauungsform, eine Übereinstimmung Kants mit der Relativitätstheorie herausfinden zu wollen, denn in dieser ist die „empirische Realität" der Zeit gemeint und diese soll aufgehoben werden, während Kant im Gegenteil die empirische Realität, also physikalische Gegenständlichkeit der Zeit ausdrücklich bestätigt. *Kants Zeit- und Raumlehre sind mit der Relativitätstheorie unvereinbar*, denn von der erkenntnistheoretischen Stellung des Raumes gilt nach Kant das gleiche wie von der der Zeit.

Für unsere Untersuchung konnte die Frage der „transzendentalen Idealität" der Zeit, die Frage, ob und auf welche Weise etwa der Zeit unserer Vorstellung außerdem ein An-sich-Sein zukomme, als ein metaphysisches Problem außer

---

[1]) Siehe Naturwissensch. **20**, 50, 1932. — [2]) Forum Philosoph., l. c. und Ann. d. Phys. **49**, 776, 1916. — [3]) Krit. d. reinen Vernunft, Ausg. Reclam, S. 62.

Betracht bleiben. Wir hatten es hier nur mit der „empirischen Realität" der Zeit zu tun, mit der Zeit, die zur physischen Realität, zu der auf menschliche Erkenntnis bezogenen Naturwirklichkeit gehört. Der Gegensatz: kritischer Realismus—kritischer Idealismus liegt *jenseits* dieser Betrachtungen. Beide erkenntnistheoretische Grundeinstellungen vertragen sich mit unserer Auffassung und unseren Ergebnissen gleich gut.

VII. Sinnliche und reine Anschauung.

Man pflegt den Gegnern der Relativitätstheorie entgegenzuhalten, daß gerade das Denken, welches sich über die anschauliche Welt erhebt, uns zu neuen Erkenntnissen verhilft, besonders wenn es sich des unfehlbaren Werkzeugs der Mathematik zu bedienen versteht; daß dagegen die Berufung auf die Anschauung in der engen Sphäre der sinnlichen Eindrücke und des aus ihnen abgezogenen gewohnheitsmäßigen Denkens befangen bleibt, und daß die angeblich unbedingt sicheren, ausnahmslos gültigen, auf Anschauung sich berufenden Sätze nur Einbildung eines in Gewohnheit, Herkommen und Überlieferung erstarrten Denkens seien[1]). Kein größeres Mißverständnis läßt sich denken! Gewiß soll und muß der Verstand sich über die Sinnenwelt der Wahrnehmungen, über die *sinnliche* Anschauung erheben, aber *gerade dazu verhilft ihm ja jene reine, unsinnliche Verstandesanschauung*, jenes intuitive, den Begriffen vorhergehende, sie erst konstruierende und zugleich legitimierende Denken, aus welchem Mathematik, Geometrie und reine Zeitlehre sich herleiten. Diese „reine Anschauung", dieses unmittelbare, schauende Erfassen erster, für die gesamte Wissenschaft grundlegender Ordnungsbeziehungen mit *sinnlicher* Anschaulichkeit, d. h. sinnlicher Wahrnehmung oder deren Erinnerungsbildern und daraus abgezogenen Vorstellungen, zu verwechseln oder gleichzusetzen, das ist der fundamentale Irrtum, der hier eine Verständigung so sehr erschwert[2]). Die Frage nach der Existenz und erkenntnistheoretischen Be-

[1]) So sagt Einstein: „Begriffe, welche sich bei der Ordnung der Dinge als nützlich erwiesen haben, erlangen über uns leicht eine solche Autorität, daß wir ihres irdischen Ursprungs vergessen und sie als unabänderliche Gegebenheiten hinnehmen. Sie werden dann zu Denknotwendigkeiten, Gegebenem a priori usw. gestempelt. Der Weg des wissenschaftlichen Fortschritts wird durch solche Irrtümer oft für lange Zeit ungangbar gemacht" (Phys. ZS. **17**, 101, 1916). Vgl. dazu Probl. d. Glz., S. 43 und S. 26, Abs. 3. — [2]) So sagt z. B. M. Born: „Die Relativierung der Begriffe ‚Unten' und ‚Oben' durch die Entdeckung der Kugelgestalt der Erde hat den Zeitgenossen sicherlich nicht geringere Schwierigkeiten bereitet (wie heutigentags die der Glz.). Auch hier widersprach das Ergebnis der Forschung einer aus dem unmittelbaren Erlebnis geschöpften Anschauung" (S. 183, l. c.). Dieser Vergleich geht völlig fehl und übersieht gerade das Wichtigste, nämlich, daß die Relativität von Oben und Unten nur der *sinnlichen* Anschauung widerstreitet, daher unser

deutung einer reinen Anschauung ist in der Tat der Kernpunkt des vorliegenden Problems, also die Frage, ob es unmittelbar einleuchtende, unbedingt sichere und ausnahmslos geltende Urteile über die Zeit gibt — oder, ob es solche Sätze nicht geben kann. Für letzteres haben Einstein und seine Anhänger bisher keinen Beweis beigebracht, was sie hier sagen, sind bloße Behauptungen; für ersteres glauben wir im Vorhergehenden[1]) den Nachweis erbracht zu haben. Es steht damit in Übereinstimmung, daß auch auf anderen, verwandten Gebieten, auf denen des Raumes, der Zahl, der Größe, Stetigkeit, Reihenanordnung und anderer allgemeinster Relationen, gewisse Anschauungen uns gegeben sind, die nicht aus sinnlichen Wahrnehmungen *allein* stammen können (wiewohl sie *bei Gelegenheit* entsprechender sinnlicher Wahrnehmungen oder Vorstellungen sich einstellen mögen), auch nicht aus Abstraktionen aus sinnlich Erlebtem und die dennoch Gültigkeit beanspruchen. So ist z. B. der mathematische Punkt ein Gebilde, das nicht sinnlich erlebbar ist, auch nicht aus sinnlichen Wahrnehmungen abstrahierbar und dennoch kein willkürliches Erzeugnis des Denkens, kein Phantasieprodukt, sondern ein *notwendiges* Gebilde unserer Raumanschauung, ein Nichts, das dennoch Bedeutung hat, auch Bedeutung für die physische Wirklichkeit der Dinge. Hierher gehört ferner die unendliche Teilbarkeit der Strecke, die Gleichheit der Erstreckung an verschiedenen Stellen (Kongruenz), die Stetigkeit und Unbegrenztheit des Raumes usw. Es kann nicht bestritten werden, daß wir diese Vorstellungen haben, daß ihnen der An-

---

Urteil vom Verstande belehrt werden kann und mit Recht eines Besseren belehrt wird. Die Relativität der Glz. dagegen widerstreitet der *reinen* Anschauung, also *dem Verstande selbst* und kann daher als unvollziehbare Vorstellung von ihm unmöglich angenommen werden. Die Idee der Glz. hat ihren Ursprung nicht wie der Begriff des Oben und Unten in einem sinnlichen Erlebnis, sie ist vielmehr eine Funktion des Verstandes, für die eine sinnliche Vorstellung nur die Anregung und Gelegenheit geben mag. — Die gleiche mangelnde Unterscheidung von sinnlicher und reiner Anschauung spricht auch aus den Worten M. Plancks: „Unsere Anschauungen müssen sich eben nach den Ergebnissen der Formel richten, nicht umgekehrt". — Gewiß, die *sinnlichen* Vorstellungen, die wir uns vom Naturgeschehen machen, müssen sich nach den Ergebnissen der Formel und Rechnung richten, soweit überhaupt sinnliche Imagination hier noch folgen kann. Aber die Formeln selbst müssen sich nach den *reinen Anschauungen* richten, dürfen und können ihnen niemals widersprechen, weil diese die Quelle sind, aus der alle mathematische Erkenntnis sich herleitet. Die konstitutiven Prinzipien der Naturerkenntnis können als „Bedingungen der Erfahrung" nicht durch irgendwelche konkrete Naturerfahrung korrigiert oder aufgehoben werden, auch nicht, wenn sie sich mathematischer Formeln bedient. Die *sinnliche* Anschaulichkeit ist in der Physik entbehrlich, die *reine* Anschauung kann es niemals sein. (Vgl. auch „Ist die Schwerkraft relativ?", Anm. 44.)

[1]) Siehe ZS. f. Phys. **94**, 785, 1935.

spruch auf Geltung innewohnt und daß ihnen eine grundlegende Bedeutung für die Naturwirklichkeit und damit für die Physik zukommt. Beruht doch auf ihnen die ganze Differential- und Integralgeometrie. Und ebensowenig läßt sich leugnen, daß diese Begriffe nicht aus sinnlichen Wahrnehmungen abstrahiert werden können, wiewohl sinnliche Erlebnisse zu ihrer Bildung anregen mögen. So ist z. B. der Raum (als Ganzes) *notwendig* überall unbegrenzt und stetig, ein unstetiger oder begrenzter Raum ein unvollziehbarer Gedanke, ein bloßes Aneinanderhängen von Worten. Erfahrung aber (im üblichen engeren Sinne) läßt uns immer nur einen Teil des Raumes kennenlernen und könnte stets durch verfeinerte und verbesserte Beobachtung, durch Eindringen in größere Fernen oder kleinere Gebiete, als sie bisher den Sinnen zugänglich waren, korrigiert oder umgestoßen werden. Da es also anschauliche, aber nicht aus sinnlicher Wahrnehmung *allein* stammende Begriffe sind, so muß für das sie produzierende Vermögen ein besonderer Terminus: „reine Anschauung" oder „Verstandesanschauung" oder „synthetisches, konstruktives Denken" eingeführt werden.

Auch die Glz. mittels des undehnbaren Fadens ist ein Gebilde solch „reiner Anschauung", dieses konstruktiven, zwangsmäßig synthetischen Denkens, sie ist *die* Glz. schlechthin. Was der Begriff Glz. meint, ist seinem ganzen Inhalt nach durch sie repräsentiert. Der Faden ist dabei eigentlich entbehrlich und nur ein der sinnlichen Anschauung entlehntes Hilfsmittel, nicht anders, wie die Zeichnung ein der sinnlichen Anschauung entlehntes Hilfsmittel der geometrischen „Anschauung", d. h. des geometrischen, konstruktiven, schauenden Denkens ist. Und ebenso wie die physische Zeichnung notwendig ihren räumlichen Fehler hat, dem geometrischen Gebilde niemals adäquat ist, so hat auch der physische Faden seinen zeitlichen Fehler. Wie wir dort von der Dicke der gezeichneten Linie, von der räumlichen Ausdehnung der Punkte absehen müssen, so hier von der Dehnbarkeit des physischen Fadens, von der physischen Unmöglichkeit, einen Impuls ohne Zeitaufwand zu übertragen. Man kann daher das im Vorhergehenden angegebene Verfahren dem des Geometers vergleichen, der nach vergeblichem Grübeln über ein Problem dieses dadurch löst, daß er eine Zeichnung zur Unterstützung der Anschauung entwirft. Der Unterschied ist nur der, daß in diesem Falle das Verfahren der „Zeichnung" selbst zu finden war, worauf dann alles Weitere ohne Mühe sich ergibt.

VIII. Zusammenfassung.

Das Ergebnis unserer Untersuchung über den Glz.-Begriff und die Relativitätstheorie ist mit wenigen Worten gesagt Folgendes:

1. Die Erfahrungsgrundlage der Relativitätstheorie ist unsicher. Zwingende Erfahrungen, welche auf sie führen würden, liegen nicht vor.

2. Die Glz. ist prinzipiell durch physikalische Methoden feststellbar und also eine reale Beziehung. Die physikalische Zeit ist nicht einer Konvention unterworfen, d. h. es ist nicht Zweckmäßigkeitserwägungen überlassen, was als gleichzeitig zu gelten hat.

3. Die Glz. ist kein relativer Begriff, weil die relative oder System-Glz. unbedingt sicheren Urteilen über die objektive Zeit widerspricht und, aufgefaßt als reale Beziehung, mit dem Begriff der physischen Realität, welcher Eindeutigkeit fordert, unvereinbar ist.

Die Relativitätstheorie ist also nicht eine von verschiedenen möglichen Hypothesen zur Bewältigung eines bestimmten physikalischen Tatsachenkomplexes, sondern sie widerspricht unserer *notwendigen* Vorstellung von Zeit und Realität und ist daher abzulehnen.

Auch der Gegner zollt dem konstruktiven Scharfsinn und der mathematischen Virtuosität Anerkennung, mit denen hier ein die gesamte Physik umfassendes theoretisches Gebäude errichtet wurde. Aber er vermag sich nicht davon zu überzeugen, daß ihm die Relativitätstheorie neue sichere oder auch nur wahrscheinlich richtige Erkenntnisse über die physikalische Zeit und physikalische Wirklichkeit vermittelt. Vielmehr erblickt er in ihr ein System mathematischer Fiktionen und der daraus sich ergebenden Folgerungen. Da eine gegenteilige Auffassung weit verbreitet ist, erscheint es wichtig, auf die ferneren Konsequenzen der Theorie und die großen Zusammenhänge hinzuweisen und vor allem diejenigen darüber aufzuklären, welche sich von der architektonischen Schönheit der mathematischen Fassade haben blenden lassen.

Eichinvarianz und Lichtgeschwindigkeit.

Von **Herbert Jehle** in Stuttgart.

(Eingegangen am 18. April 1935.)

Es wird hier eine mehr oder weniger bekannte dimensionstheoretische Fassung des Eichinvarianzprinzips angegeben und daraus ein Schluß auf die Frage der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit gezogen.

1. Eichinvarianzprinzip[1]).

Nur reine Zahlen, nicht aber dimensionsbehaftete Größen, haben in der Physik eichinvariante Bedeutung. Jeder physikalische Tatbestand läßt sich in Verhältnisgrößen (Variablen und Konstanten) ausdrücken.

Erläuterungen. Nach diesem Prinzip müssen sich alle in der Physik auftretenden Dimensionen (Maßeinheiten) eindeutig aufeinander, d. h. auf Potenzen einer einzigen, die dann nur noch rein praktische Bedeutung hat, reduzieren lassen. Diese letztere Formulierung kann man auch *Eichkovarianzprinzip* heißen, bei welchem nur eine einzige Eichvariable („Grundvariable", z. B. Längeneinheit) zugelassen ist. Zum praktischen Gebrauch ist es meist zweckmäßig, die dimensionsbehaftete Schreibweise zu benutzen.

Die Reduktion zweier Maßeinheiten aufeinander soll immer *eindeutig* möglich sein bis auf einen dimensionslosen konstanten Faktor, den man dann zweckmäßig auf 1 normiert. Diese eindeutige Reduktion geschieht nicht mittels eines willkürlich herausgegriffenen Experiments [Reduktion sec $\rightarrow \sqrt{\text{cm}}$ mittels des Sekundenpendels; Reduktion Krafteinheit $\rightarrow$ CGS mittels des Ausschlags einer Normalfederwaage; Reduktion g $\rightarrow$ cm^3 mittels 1 cm^3 Wasser als Masseneinheit; Reduktion der Ladungseinheit auf das CGS-System elektrostatisch oder (?) elektromagnetisch], sondern *vermittelst eines Postulates* (Reduktion sec $\rightarrow$ cm mittels Lichtgeschwindigkeit = 1 auf Grund der speziellen Relativitätstheorie; Reduktion Kraft $\rightarrow$ CGS vermittelst der Newtonschen Definition Kraft = Masse. Beschleunigung; Reduktion g $\rightarrow$ cm mittels Gravitationskonstante = 1 auf Grund der allgemeinen Relativitätstheorie; Reduktion Ladungseinheit $\rightarrow$ cm, z. B. vermittelst einer einheitlichen Feldtheorie, welche das Elektron erklärt), welches eher eine Definition als ein universelles Gesetz genannt

---

[1]) Dasselbe wurde in etwas anderer Form von Eddington, Weyl und Planck vertreten. Vgl. auch F. London, Phys. ZS. **23**, 262, 289, 1922 und dortige Zitate.

werden kann. Selbstverständlich ist diese eindeutige Reduktion immer nur auf Grund einer Theorie möglich, welche den Zusammenhang der mit den in Frage stehenden Dimensionen behafteten Größen vollständig erklärt.

Die historische Entwicklung der Physik zeigt die Tendenz der Reduktion der physikalischen Größen und damit der Dimensionen aufeinander. Es sei an dieser Stelle auch auf den quantenmechanischen ψ-Vektor (bzw. Funktion) hingewiesen, bei welchem die Normierungsbedingung ausdrückt, daß nur die durch reine Zahlen ausdrückbaren Verhältnisse der verschiedenen ψ-Komponenten im Hilbert-Raum physikalischer Wirklichkeit entsprechen.

Selbstverständlich hat dies Prinzip nichts zu tun mit der manchmal anzutreffenden ungenauen Ausdrucksweise, man solle z. B. die Temperatur als dimensionslos (273 statt 273° C) auffassen. Auch sprach man sonst oft nicht von der Dimension einer Größe (z. B. $g_{\mu\nu}$ in cm^2, falls dx^ν dimensionslos), obwohl dieselben dimensionsbehaftet waren.

Begründung. Wir betonen den axiomatischen Charakter dieses Prinzips, und begründen es nicht aus einem Ähnlichkeitsprinzip oder aus dem Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit oder dergleichen, sondern legen es allein durch folgendes nahe:

In eine physikalische Theorie gehen neben den zugrunde liegenden Prinzipien Größen ein, zwischen welchen Beziehungen bestehen. Sind alle Größen einer physikalischen Theorie untereinander durch (samt ihren Konstanten verstandene, d. h. aus Prinzipien folgende) Gleichungen verbunden und hängen nicht mehr zwei- oder dreierlei verschiedene Komplexe von unter sich zusammenhängenden Größen zusammenhangslos in der Luft (Masse, Energie, Länge, Zeit; dann elektromagnetische Größen; dann Temperaturgrößen), so können wir die Theorie befriedigend nennen. Mit der Herstellung des vollständigen Zusammenhanges aller physikalischen Größen ist es aber überflüssig geworden, diesen Größen noch Dimensionen anzuhängen.

Mit anderen Worten: Die Einführung einer neuen Dimension in der theoretischen Physik war jeweils nur eine *Ausrede* (aber eine sehr zweckmäßige) dafür, daß man vorerst nicht wußte, was die zugehörige Größe gegenüber den anderen ist. Man führte dann für diese Größe ein Maßsystem ein, indem man die betreffende Größe mit anderen Quantitäten derselben Qualität (Dimension) verglich, weil man diese Größe nicht vollständig durch die schon bekannten Größen „anderer" Qualität ausdrücken konnte.

2. *Zur Lichtgeschwindigkeit.*

Wir befassen uns hier nicht mit der Frage nach der Veränderlichkeit der in beliebigen Koordinaten (also $g_{\mu\nu} \neq \delta_{\mu\nu}$) ausgedrückten Lichtgeschwindigkeit $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$, sondern wir fragen danach, ob sich theoretisch schon etwas aussagen läßt über die Konstanz oder Nichtkonstanz der mittels Maßstab und Uhr ausgemessenen Lichtgeschwindigkeit an beliebigen Weltpunkten.

Will man das Eichinvarianzprinzip garantiert haben, so muß es eine universelle Umrechnung 1 sec $= K$ cm geben. Nur ein universeller Vorgang kann dazu benutzt werden, diese Reduktion von sec auf cm festzulegen. Dies ist nach der speziellen Relativitätstheorie der Lichtausbreitungsvorgang $\mathrm{d}s = 0$ (keine Dispersion im leeren Raum), man postuliert also die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit. Dadurch ist also der Zusammenhang zwischen Längenmaßeinheit und Zeitmaßeinheit definiert (z. B. Längeneinheit $= 10^6\,\lambda_{\mathrm{Cd}}$; dann wird Zeiteinheit $= 10^6 \dfrac{\lambda_{\mathrm{Cd}}}{c}$ = Zeit des Lichtes zum Durchlaufen der Längeneinheit $= 10^6$ Perioden des Lichtes).

Ist aber nach Messungsergebnissen die Lichtgeschwindigkeit variabel, dann ist Länge und Zeit mit solchen Apparaten (z. B. astronomische Uhr) gemessen, bei denen das Eichinvarianzprinzip nicht garantiert ist, und die darum nicht zur Längen- bzw. Zeitdefinition geeignet sind. Es bleibt dann noch die Frage, *wo* nunmehr die Ursache der Variabilität dieser „Lichtgeschwindigkeit" liegt, falls die Messungen zutreffen[1]).

[1]) Vgl. Nature **134**, 771, 1934.

Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung.

V. Kompressibilität des Heliums unterhalb des kritischen Zustandes im Intervall von 4,34° K bis 2,59° K.

Von **Witold Jacyna** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. März 1935.)

Die mit Hilfe der thermodynamischen Zustandsgleichung $vp = R\psi + pf(t, p)$ auf Grund der Versuchsdaten von Kamerlingh Onnes und Boks unterhalb von 5° K durchgeführten Berechnungen der He-Isothermen sind durch die neuen Untersuchungen von Keesom und Kraak bestätigt. Es werden die Resultate besprochen und tabellarisch bzw. graphisch verglichen.

Die mit Hilfe der *nicht* vereinfachten thermodynamischen Zustandsgleichung[1])

$$vp = R\psi + ap\,(10\,\psi_0 - t)\,(1 - e^{\gamma}) \qquad (1)$$

berechneten Werte der Volumenarbeit[2]) vp zeigen im niedrigsten Temperaturgebiet einige Abweichungen von den früheren von Kamerlingh Onnes und Boks[3]) gegebenen Daten (vgl. Fig. 1, auch Tabelle 1). Im allgemeinen liegen diese Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen.

Nur bei etwa 1 Atm. auf der Isotherme 4,34° K (mit $\psi_0 = 273{,}22°$ K) und bei $p \leqq 0{,}05$ Atm. auf der Isotherme 2,7° K zeigen die berechneten vp-Werte im Vergleich mit den von den genannten Forschern experimentell bestimmten Werten *relativ* große Differenzen. Dabei konnte man in keiner Weise die obenerwähnten Diskrepanzen mit Hilfe z. B. der vorläufigen Änderung der jeweiligen Koeffizienten und Konstanten u. dgl. beseitigen, weil diese Abweichungen durch den theoretisch geforderten speziellen Charakter der benutzten Funktionen verursacht sind.

Neuerdings haben Keesom und Kraak[4]) die Versuche über Kompressibilität des Heliums unterhalb des kritischen Zustandes wiederholt mit Resultaten, durch welche unsere Berechnungen bestätigt sind. In der Tabelle 1 sind die Versuchsdaten von Kamerlingh Onnes und Boks

---

[1]) Diese Form ist für sämtliche Temperaturen, aber nur für mäßige Drucke $p \leqq 100$ Atm. brauchbar. — [2]) Wir haben früher diese Größe als die „Volumenenergie" bezeichnet. — [3]) H. Kamerlingh Onnes und J. D. A. Boks, Comm. Leiden No. 170b, 1924. Siehe auch Proc. Fourth Int. Congress of Refrigeration **1**, 81a und 189a, 1924. — [4]) W. H. Keesom u. H. H. Kraak, Physica **2**, 37, 1935; auch Onnes, Comm. No. 234.

(Zeile ◎) und von Keesom und Kraak (Zeile ×) mit den von uns berechneten (Zeile ○) für die Isothermen 4,34, 3,85, 3,53, 3,22, 2,70 und 2,59° K (stets in der Skale $\psi_0 = 273{,}22^0$ K) für verschiedene Drucke etwa von 0,3 bis 1 Atm. zusammengestellt und in der Fig. 1 zahlenmäßig verglichen. Bei der Berechnung sind die folgenden Funktionen maßgebend:

1. Die „*Basisfunktion*"

$$B'_p = \frac{p^x - p_q^x}{p_k^x}, \tag{2}$$

wobei p_k bzw. p_q den *kritischen* bzw. „*Kompensations*druck" (d. h. den Druck, der der Kompensationslinie $B'_p = 0$ entspricht) bedeutet und

$$p_q^x = 5{,}42\, \psi e^{-0{,}0839\,\psi} \tag{3}$$

ist; das Maximum für den „Kompensationsdruck" p_q tritt etwa bei der doppelten kritischen Temperatur $2\,\psi_k$ auf;

2. die „*Niederdruckfunktion*"

$$B''_p = e^{-\frac{p_\pi}{p}}, \tag{4}$$

wobei

$$p_\pi = x^4 p_q = \frac{p_q}{4^4} = \frac{p_q}{256} \tag{5}$$

ist; offenbar ist die Funktion B''_p nur bei hinreichend niedrigen Drucken von Eins verschieden;

3. die „*Temperaturfunktion*"

$$B_t = \psi - 32 + \frac{1500}{\psi - \psi_\pi}, \tag{6}$$

wo $\psi_\pi = 0{,}17^0$ K ist; diese faßt die drei Temperaturgebiete, das *hohe*, *mittlere* und *niedrige*, in der Zustandsgleichung zusammen; und

4. die „*kritische Funktion*"

$$B_k = 1 + y B'_p - x' B'_k, \tag{7}$$

wobei die Funktion

$$y = \frac{\psi}{\psi_k} e^{-\frac{\psi}{\psi_k}}$$

ein Maximum bei der kritischen Temperatur ψ_k hat, $x' = 1/3{,}60$ den *strengeren* Wert des Exponenten $x \simeq \frac{1}{4}$ bedeutet; die Funktion

$$B'_k = \left[\left(\frac{p_k}{p} - 1\right)^2 + \left(\frac{\psi_k}{\psi} - 1\right)^2\right]^{\frac{p_\pi}{p_q}},$$

die im allgemeinen gleich Eins ist, verschwindet aber in unmittelbarer Nähe des kritischen Zustandes.

Tabelle 1. Die Volumenarbeit $vp/(v_0 p_0)_{0^0\,C;\,1\,Atm.}$ des Heliums ($\psi_0 = 273{,}22^0$ K, Zeile (◎) exp. nach H. Kamerlingh Onnes und I. D. A. Boks, Zeile (○) ber. gemäß der

$\psi = 2{,}59^0$ K		$\psi = 2{,}70^0$ K		$\psi = 3{,}22^0$ K	
p kg/m²	$v\,p/(v_0\,p_0)$ 1 Atm.	p kg/m²	$v\,p/(v_0\,p_0)$ 1 Atm.	p kg/m²	$v\,p/(v_0\,p_0)$ 1 Atm.
0 ◎	$0{,}0090_5$	0	$0{,}0094_1$	0	0,0113
0 ×	—		$0{,}0094_4$	0	0,0113
0 ○	$0{,}0094_7$		$0{,}0098_8$	0	$0{,}0117_6$
200 exp. ◎	—	200	—	200	—
200 exp. ×	—		—	200	—
200 ber. ○	0,0092	200	0,0096	200	0,0116
$\{(vp)_{exp.} - (vp)_{ber.}\}\,10^4 =$	–		—		—
500 exp. ◎	—	318	0,0091	500	—
500 exp. ×	0,0086	318	0,0093	500	—
500 ber. ○	0,0085	318	0,0094	500	$0{,}0112_5$
$\{(vp)_{exp.} - (vp)_{ber.}\}\,10^4 =$	1		— 2		—
700 exp. ◎	—	502	$0{,}0087_5$	840	—
700 exp. ×	0,0084	502	0,0091	840	$0{,}0109_5$
700 ber. ○	0,0082	502	$0{,}0090_5$	840	0,0108
$\{(vp)_{exp.} - (vp)_{ber.}\}\,10^4 =$	2		— 1,5		1,5
		671 exp. ◎	0,0086	1050	—
		671 exp. ×	0,0090	1050	$0{,}0108_5$
		671 ber. ○	0,0087	1050	$0{,}0105_5$
		$\{(vp)_{exp.} - (vp)_{ber.}\}\,10^4 =$	1		3
				1200 exp. ◎	—
				1200 exp. ×	$0{,}0107_5$
				1200 ber. ○	0,0104
				$\{(vp)_{exp.} - (vp)_{ber.}\}\,10^4 =$	3,5

im Temperaturintervall von 4,34 bis 2,59° K
$(v_0 p_0)_{0^\circ C;\,1\,\mathrm{Atm.}} = 57\,904$ mkg).
Zeile (×) exp. nach H. W. Keesom und H. H. Kraak,
Zustandsgleichung (1).

$\psi = 3{,}53^\circ$ K		$\psi = 3{,}85^\circ$ K		$\psi = 4{,}34^\circ$ K	
p kg/m²	$v\,p/(v_0\,p_0)$ 1 Atm.	p kg/m²	$v\,p/(v_0\,p_0)$ 1 Atm.	p kg/m²	$v\,p/(v_0\,p_0)$ 1 Atm.
0	$0{,}0124_5$ — $0{,}0129_2$	0	$0{,}0136_2$ — $0{,}0140_9$	0	$0{,}0154_5$ 0,0155 $0{,}0158_8$
200	— — $0{,}0128_7$ —	200	— — $0{,}0140_5$ —	200	— — $0{,}0158_5$ —
500	— — 0,0127 —	500	— — 0,0139 —	500	— — $0{,}0157_5$ —
1000	— — $0{,}0122_5$ —	1000	— — $0{,}0134_5$ —	1000	— — 0,0155 —
2410	$0{,}0112_5$ — 0,0110 2,5	1640	0,0129 0,0129 0,0129 0	1860	— 0,0148 0,0150 — 2
2696	0,0110 — 0,0108 2	2845	0,0123 $0{,}0124_5$ 0,0122 1,5	2800	0,0145 0,0145 0,0145 0
3650 exp. ◎ exp. × ber. ○ $\{(vp)_{\mathrm{exp.}} - (vp)_{\mathrm{ber.}}\}\,10^4 = 0$	0,0104 — 0,0104	4370	0,0115 $0{,}0118_5$ 0,0115 1,5	3540	$0{,}0140_5$ $0{,}0141_5$ 0,0141 0
		5890 exp. ◎ exp. × ber. ○ $\{(vp)_{\mathrm{exp.}} - (vp)_{\mathrm{ber.}}\}\,10^4 = 0$	0,0107 0,0112 $0{,}0109_5$	3950	0,0140 0,0139 0,0139 0,5
				6850 exp. ◎ exp. × ber. ○ $\{(vp)_{\mathrm{exp.}} - (vp)_{\mathrm{ber.}}\}\,10^4 = 1$	0,0127 $0{,}0131_5$ 0,0128

Es sind in der vorliegenden Arbeit die sämtlichen Funktionen als die im Exponent η auftretenden Faktoren bestimmt[1]), d. h. es ist angenommen

$$\eta = b\, B_t\, B_p'\, B_p''\, B_k, \tag{8}$$

wobei $b = -0{,}0230$ ist.

Der Zusammenhang zwischen den früheren $(vp)'$-Daten von Kamerlingh Onnes und Boks und den neuen $v_A p$-Werten von Keesom und

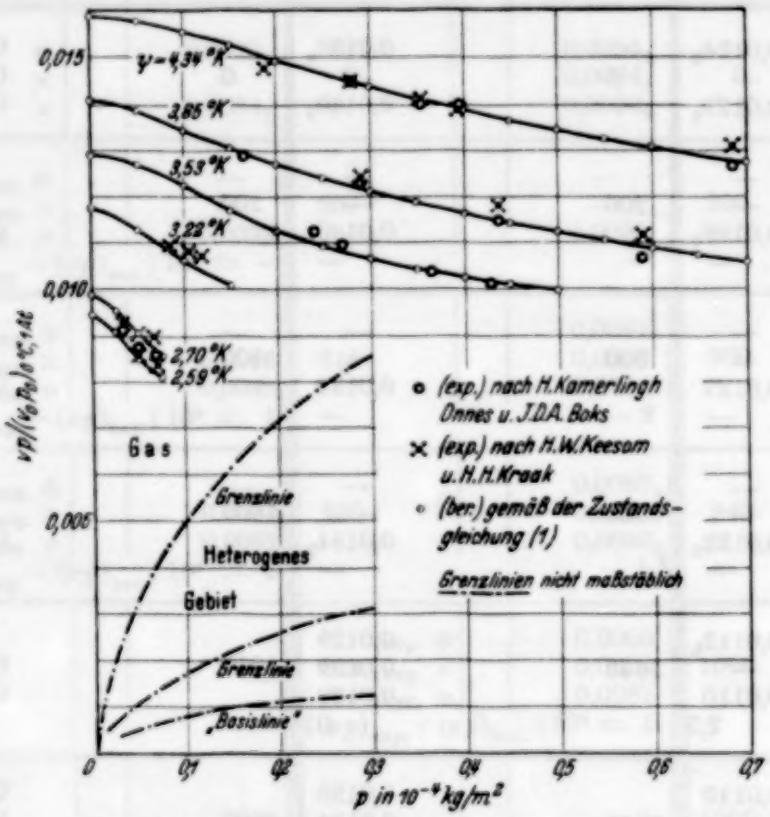


Fig. 1. Die Helium-Isothermen im Intervall von 4,34 bis 2,59° K ($\vartheta_0 = 273{,}22°$ K).

Kraak sind für nicht zu kleine Dichten d_A mit Hilfe der Formeln von Keesom und Kraak (l. c.)

$$\left.\begin{aligned} (v\,p)' - v_A\, p &= D_A\, d_A^4 \\ \text{oder auch} \qquad (vp)' - v_A p &= 0{,}000056\, d_A \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

dargestellt.

[1]) Bei der anderen Fassung ist die Basisfunktion B_p' unmittelbar zur Bestimmung der „Volumenabweichung" $\Delta v = f(t, p)$ benutzt, indem die Zustandsgleichung die Form $v\,p = R\,\vartheta\left\{1 + \left(\frac{p}{p_q} - 1\right) e^{\eta}\right\}$ mit $\eta = b\, B_t\, B_k$ annimmt. Diese Fassung erhält auch eine sehr starke theoretische Begründung und die obenerwähnte Form ist auch für große Drucke geeignet.

Schließlich ist aus der Tabelle 1 sowie aus der Fig. 1 leicht ersichtlich, daß die ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Experiment bei den Isothermen 4,34, 3,85 und 3,53° K auftritt. Letztere sind auch am besten erforscht. Bei den übrigen Temperaturen zeigt die merkliche Abweichung die Isotherme von 3,22° K bei etwa 0,1 Atm. Freilich sind bei sämtlichen Versuchsdaten von Keesom und Kraak die Krümmungen fast vollständig nivelliert: nur die obenerwähnte Isotherme 3,22° K (bzw. 3,095° K gemäß der Leidener Temperaturskale von 1932) hat eine kleine Krümmung. Demgegenüber sind die auf Grund der Zustandsgleichung (1) berechneten Isothermen überall gekrümmt. Ähnliche Krümmungen sind auch experimental, wenigstens in einigen Fällen, nachweisbar. Diese Frage ist eng mit der Berechnung der φ_0-Werte verbunden und läßt sich auch mit Hilfe der Virialkoeffizienten versinnlichen: es ist nämlich auf Grund der Tabelle 1 und Fig. 1 ersichtlich, daß der erste Virialkoeffizient (A_A nach Keesom und Kraak u. a.) jedenfalls größer ist als man dies mit den alten φ_0-Werten (von 273,09 bis 275,15° K) berechnen kann. Für diese Schlußfolgerung spricht der allgemeine Gang der Isothermen im Diagramm bei den Temperaturen 4,34, 3,85, 3,53, 2,70 und 2,59° K; übrigens folgt dies auch aus dem Verhalten des zweiten Virialkoeffizienten (B_A), welcher von Keesom und Kraak (l. c.) neuerdings nachgewiesen wurde.

Leningrad, März 1935.

Der ψ_0-Wert auf Grund der neuen Zustandsgleichung.

Von **Witold Jacyna** in Leningrad.

(Eingegangen am 18. März 1935.)

Der berechnete ψ_0-Wert unterscheidet sich vom früheren Wert $273{,}21_5^0$ K um $0{,}00_5^0$ K, d. h. stimmt mit dem von uns im Jahre 1934 angenommenen Wert $\psi_0 = 273{,}22$ vollständig überein.

Früher haben wir mit Hilfe nur einer einzigen Extrapolation der Volumenarbeit vp von 1 Atm. bis $p = 0$ bei der Isotherme von 0^0 C allein die absolute (Kelvin-) Temperatur des normalen Wassergefrierpunktes zu $273{,}21_5^0$ K berechnet[1]). Die neue Zustandsgleichung[2]), welche bis zu etwa $0{,}17^0$ K für sämtliche Drucke $0 \leqq p \leqq 100$ Atm. gilt,

$$vp = R\psi + ap\,(10\,\psi_0 - t)\,(1 - e^{\eta}), \tag{1}$$

wobei

$$a = 0{,}0_5 1085, \quad \psi_0 = 273{,}22, \quad R = 211{,}82, \quad \eta = b B_t B_p B_k, \quad b = -0{,}0230$$

$$\text{und} \quad B_p = B_p' B_p'' .$$

ist, ergibt für den Normalzustand (0^0 C, 760 mm Hg)

$$B_t = 246{,}5, \quad B_p = 0{,}815 \quad \text{und} \quad B_k = 0{,}722, \tag{2}$$

folglich[3])

$$\eta_{0^0\,\mathrm{C},\,1\,\mathrm{Atm.}} = -3{,}33 \tag{3}$$

und ebenfalls auf Grund der Zustandsgleichung (1)

$$\psi_0 = \frac{(v_0 p_0)_{1\,\mathrm{Atm.}} - 10\,a p \psi_0 (1 - e^{\eta})}{R} = \frac{1}{\alpha_{0^0\,\mathrm{C},\,1\,\mathrm{Atm.}}} - \frac{10\,a}{R}\, p\,\psi_0 (1 - e^{\eta}). \tag{4}$$

Daraus erhält man mit früheren $\alpha_{0^0\,\mathrm{C},\,1\,\mathrm{Atm.}}$-Wert[4]) und mit Rücksicht auf die Werte (1) und (3)

$$\psi_0 = \frac{1}{0{,}003\,658\,2} - \frac{10 \cdot 0{,}0_5 10\,85}{211{,}82} \cdot 10\,333 \cdot 273{,}22 \cdot 0{,}964$$

$$= 273{,}358 - 0{,}139 = 273{,}22^0 \text{ K},$$

was mit dem von uns angenommenen Werte vollständig übereinstimmt.

Leningrad, März 1935.

---

[1]) W. Jacyna, Acta Phys. Pol. **2**, 419, 1934. — [2]) Siehe vorstehende Mitteilung V. Die frühere vereinfachte Zustandsgleichung

$$vp = R\psi + ap\,[10\,\psi_0 - t\,(1 - 11\,e^{\eta})]$$

enthält das theoretisch entbehrliche Glied $10\,ap\,\psi e^{\eta}$, welches im allgemeinen nicht schädlich ist, aber in dem Ausdruck des Joule-Effektes bei $p = 0$ die nicht verschwindende Ableitende verursacht (ZS. f. Phys. **92**, 204, 1934). — [3]) Über die Größen B_t, B_p und B_k vgl. vorstehende Mitteilung. — [4]) W. Jacyna, Acta Phys. Pol. **2**, 419, 1934; besonders ebenda **3**, 16, 1934.

Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung.

VI. Das kritische Gebiet bei Helium.

Von **Witold Jacyna** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1935.)

Es wird mit Hilfe der konventionell in die thermodynamische Zustandsgleichung eingeführten kritischen Parameterwerte $p_k = 2{,}34 \cdot 10^4$ kg/m², $\vartheta_k = 5{,}32^0$ K ($\vartheta_0 = 273{,}22^0$ K) der *kritische Koeffizient* für Helium zu 3,18 und das kritische Volumen zu $0{,}0151_5$ m³/kg berechnet. Dabei ist die Gesamtheit der einzelnen nicht darstellbaren Zustände innerhalb des „*kritischen Gebietes*" eingeschlossen; letzteres hat im (p, t)-Diagramm die *elliptische* Form mit den Hauptachsen $\Delta p = 0{,}0344$ (Atm.) und $2\,\Delta t = 0{,}0808$ (° C). Die Resultate sind vom experimentellen Standpunkt aus mit Bezugnahme auf die für SO_2, CO_2, CCl_4 u. a. von Hein, Kamerlingh Onnes, Fabius, Bradley u. a. durchgeführten Untersuchungen besprochen und tabellarisch bzw. graphisch illustriert.

1. Im Jahre 1822 hat Cagniard de la Tour auf seine Entdeckung hingewiesen[1]), die darin besteht, daß der Meniskus, welcher die Flüssigkeit vom Dampf im „Cagniard-Röhrchen" abgrenzt, bei steigender Temperatur plötzlich verschwindet. Diese Erscheinung wurde systematisch zuerst im Jahre 1869 von Andrews in einer Serie von Versuchen über Kohlensäure erforscht[2]) und erhielt etwas später in den van der Waalsschen Ansichten des „kritischen Zustandes" die bekannte theoretische Darstellung[3]). Jedoch unterlag die Andrews-van der Waalssche Theorie des „kritischen Punktes" in der Zeitperiode von 1893 bis 1914[4]) sehr wesentlichen regelmäßigen Angriffen, die vorwiegend vom Experimentalgebiete entstanden[5]).

Die Ansicht, daß die kritischen Erscheinungen sich keineswegs in einem einzigen „Zustand" bzw. „Punkt" konzentrieren, ist mit der ausgezeichneten

---

[1]) Cagniard de la Tour, Ann. chim. phys. **21**, 127, 178, 1822; **22**, 140, 1823. — [2]) Th. Andrews, Phil. Trans. **159**, 575, 1869; **166**, 421, 1876; auch Pogg. Ann. **5**, 64, 1871. — [3]) J. D. van der Waals, Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leipzig 1872; die gegenwärtige Darstellungsweise siehe z. B. van der Waals-Konstamm, Lehrb. d. Thermostatik, 2. Aufl., Leipzig 1927. — [4]) Paul Hein, ZS. f. phys. Chem. **86**, 385, 1914 (Dissert.). — [5]) Vgl. z. B. I. Traube, Ann. d. Phys. **8**, 267, 1902; F. B. Young, Phil. Mag. **20**, 713, 1910; W. Lepkowski, ZS. f. phys. Chem. **75**, 608, 1910; Sidney Young, Chem. News **94**, 149, 1906; M. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **21**, 756, 1906; **25**, 265, 1908; **26**, 57, 1908; besonders W. P. Bradley, A. W. Browne u. C. F. Hale, Phys. Rev. **19**, 259, 1904; **26**, 470 u. **27**, 90, 1908; auch H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. 104, 1908; P. de Heen, Bull. Acad. Belg. **4**, 512, 1908; **9/10**, 859, 1908; u. a.

Klarheit in den Versuchen von Bradley, Browne und Hale (l. c.) bewiesen, indem sie zeigen, daß bei der schnellen adiabatischen Ausdehnung bzw. Kompression der Kohlensäure noch 8^0 C oberhalb der kritischen Temperatur die lebhafte Schlieren- und Nebelbildung auftritt. Die späteren Untersuchungen von Kamerlingh Onnes und Fabius[1]), de Heen (l. c.) und Hein (l. c.) zeigen, daß der Meniskus unter konstantgehaltener Temperatur an *verschiedenen* Stellen im Innern des beobachteten Rohres erscheint bzw. verschwindet, so daß die kritischen Erscheinungen nicht bei einer bestimmten Füllung des Rohres — wie es nach der klassischen Theorie verlangt ist —, sondern in den Grenzen der Dichte etwa von 0,341 bis 0,735 d_k nach Hein stattfindet; diese sind auch nach de Heen (l. c.) durch das Verhältnis 1 : 2 bestimmt. Wieweit damals diese Frage strittig erschien, ist z. B. aus den kühn konstruierten theoretischen und experimentellen Untersuchungen von Stoletow[2]) und Teichner[3]) ersichtlich. Allerdings liefern die obenerwähnten unmittelbaren Bestimmungsmethoden des „kritischen Punktes" kein für die klassische Theorie günstiges Ergebnis und sind gewöhnlich durch die bekannte „Regel der mittleren Dichte" von Cailletet und Mathias[4]) ersetzt.

Somit haben wir jetzt zwei verschiedene Behandlungsweisen der kritischen Erscheinungen: 1. die formal abgeschlossene *Einphasentheorie* von Andrews-van der Waals und 2. die *Zweiphasentheorie*, welche von verschiedenen Autoren vorwiegend in ihren experimentellen Grundlagen nicht ohne Erfolg entwickelt wurde. Gemäß der Einphasentheorie ist der „kritische Punkt" der einzige Zustand, in dem der überhaupt scharf definierbare Unterschied zwischen flüssigen und gasförmigen Phasen vollständig verschwindet; demgegenüber verwischt sich dieser Unterschied gemäß der Zweiphasentheorie nur allmählich mit der Annäherung an das „kritische Gebiet", das selbst infolge der gegenseitigen Auflösung der beiden Phasen, die eine ineinander sogar verschwommene Grenze haben können, nicht scharf definierbar ist. Von diesem Gesichtspunkt aus stellt der Begriff des „kritischen Punktes" nur die erste Annäherung an die Wirklichkeit dar und bei strengerer Betrachtungsweise verliert der Begriff selbst den bestimmten physikalischen Inhalt. Jedenfalls folgt auf Grund der Versuche der obenerwähnten Forscher, daß in unmittelbarer Nähe des „kritischen

---

[1]) H. Kamerlingh Onnes u. G. H. Fabius, K. Akad. Wet. Anst., Juni 1907; auch Comm. Phys. Labor. Leiden, Nr. 98. — [2]) A. G. Stoletow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **25** u. **26**, 1894. — [3]) G. Teichner, Ann. d. Phys. **13**, 595, 1904 (Dissert.). — [4]) E. Mathias u. Cailletet, Journ. d. phys. **5**, 549, 1886; auch C. R. **104**, 1563, 1897; u. a.

Punktes", d. h. in dem *kritischen Gebiet*, die Zustände keine bestimmten Gleichgewichtszustände sind. Diese Schlußfolgerung ist bei Helium auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung genau bestätigt.

Im folgenden haben wir bei unseren Berechnungen den Begriff des „kritischen Punktes" jedoch beibehalten, um den Vergleich der Resultate mit den experimentellen Daten zu erleichtern, wenn man auch in der Zustandsgleichung statt der konventionellen „kritischen Daten" p_k, ψ_k z. B. die Koordinaten des Maximums $(p_q)_m$, $(\psi_q)_m$ der „Basislinie" $f(p, t) = 0$ und dergleichen setzen kann, was schon von Berthelot erkannt wurde[1]).

2. Wir schreiben somit die thermodynamische Zustandsgleichung in der Form

$$vp = R\psi + ap\,(10\,\psi_0 - t)\,(1 - e^{\eta}),\quad \eta = b\,B_t B_p B_k, \tag{1}$$

wobei für Helium wie früher[2]) die Konstanten

$$R = 211{,}82,\ a = 0{,}000001085 \text{ und } b = -0{,}0230$$

sind, die hyperbolische *Temperatur*funktion die Form

$$B_t = \psi - 32 + \frac{1500}{\psi - 0{,}17} \tag{2}$$

hat, die vom Druck abhängige *Basis*funktion B_p' und der *Niederdruck*-funktion B_p''

$$\left.\begin{aligned} B_p' &= \frac{p^x - p_q^x}{p_k^x} \\ \text{bzw.}\qquad B_p'' &= e^{-\frac{p_\pi}{p}} \end{aligned}\right| \tag{3}$$

sich zu dem Produkt $B_p' B_p'' = B_p$ verbinden und die *kritische* Funktion B_k die Form

$$B_k = 1 + y B_p' - x' B_k' \tag{4}$$

---

[1]) Daniel Berthelot, Trav. et Mém. d. Bureau Int. des Poids et Mes. **13**, 1—113, 1907. Besonders klar ist diese Ansicht in einem letzten Berthelotschen Briefe an H. Kamerlingh Onnes in den Worten geäußert: „... Cependant, dès ce moment, il me paraissait y avoir de légers écarts systématiques indiquant, comme d'habitude, que la loi des états correspondants manque de rigueur ..." „Autrement dit, si l'on veut être exact, il faut introduire les valeurs A et B *données par l'expérience* à la place de celles déduites des constantes critiques" etc. Dies Zitat ist der Korrektur der Arbeit von Herren W. H. Keesom und W. Tuyn „L'échelle des thermomètres à gaz" (Trav. et Mém. d. Bur. Int.) mit gefälliger Erlaubnis der Verfasser entnommen. — [2]) ZS. f. Phys., siehe vorstehende Mitteilung V. u. a.

hat, falls wir annehmen, daß

$$y = \frac{\psi}{\psi_k} e^{-\frac{\psi}{\psi_k}}, \tag{5}$$

$$B'_k = \left[\left(\frac{p_k}{p} - 1\right)^2 + \left(\frac{\psi_k}{\psi} - 1\right)^2\right]^{\frac{p_\pi}{p_q}}, \tag{6}$$

$$p_q^x = 5{,}42\, \psi\, e^{-0{,}0839\, \psi}, \tag{7}$$

$$p_\pi = x^1 p_q, \tag{8}$$

wobei

$$\frac{1}{x} = 4 \quad \text{und} \quad \frac{1}{x'} = 3{,}60$$

ist.

Setzen wir ferner in der Absicht, nicht nur den „kritischen Punkt" selbst, sondern auch die unmittelbar naheliegenden Zustände zu betrachten,

$$\psi = \psi_k + \Delta t$$

und

$$p = p_k + \Delta p,$$

so erhalten wir zuerst für $\Delta t = \Delta p = 0$ aus (6)

$$B'_k = 0 \tag{9}$$

(vgl. Fig. 1) und folglich aus (4)

$$B_k = 1 + y B'_p = 0{,}819_5.$$

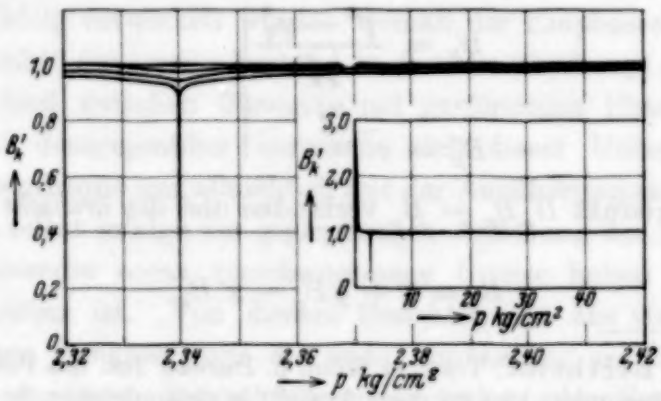


Fig. 1. Die kritische Funktion B'_k in Abhängigkeit vom Druck.

Ferner haben wir auf Grund der Gleichungen (2) und (3)

$$B_t = 5{,}32 - 32 + \frac{1500}{5{,}32 - 0{,}17} = 264{,}82^0\, K,$$

$$B'_p = \frac{p^{1/4} - 5{,}42\, \psi_k\, e^{-0{,}0839\, \psi_k}}{p_k^{1/4}} = -0{,}491_5$$

und

$$B_p'' = e^{-x^4 \frac{p_q}{p_k}} = 0{,}982.$$

Also aus (1)

$$\eta_k = b B_t B_p B_k = -0{,}0230 \cdot 264{,}82\,(-0{,}491_5) \cdot 0{,}982 \cdot 0{,}819_5 = 2{,}41$$

und

$$\left.\begin{aligned} v_k p_k &= R\,\varphi_k + a p_k\,(10\,\varphi_0 - t_k)\,(1 - e^{\eta_k}) \\ &= 211{,}82 \cdot 5{,}32 + 0{,}0_5 1085 \cdot 2{,}34 \cdot 10^4\,(2732{,}2 + 267{,}9)\,(1 - e^{2{,}41}) \\ &= 354\ \text{mkg}. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Daraus erhält man den Wert des *„kritischen Koeffizienten"* des Heliums

$$\frac{R\,\varphi_k}{v_k p_k} = \frac{1127}{354} = 3{,}18, \quad (11)$$

während die versuchsmäßig bestimmten Werte in den Grenzen von 3,13 bis 3,28 schwanken.

Infolgedessen ist das „kritische Volumen" v_k auf Grund der Beziehung

$$v_k = \frac{v_k p_k}{p_k} = \frac{R\,\varphi_k}{3{,}18} \cdot \frac{1}{p_k} \quad (12)$$

zu $v_k = 0{,}015\,1_5\ \text{m}^3/\text{kg}$ berechnet.

3. Nehmen wir jetzt an, daß $\Delta t \neq 0$ bzw. $\Delta p \neq 0$ ist, so wird für

$$\Delta p < 0 \quad (13)$$

die Existenzbedingung[1])

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \leqq 0 \quad (14)$$

stets erfüllt, d. h. die Zustände *unterhalb* des „kritischen Punktes" sind als Gleichgewichtszustände stets und vollständig bestimmbar. Demgegenüber stellen die Zustandspunkte in unmittelbarer Nähe *oberhalb* des „kritischen Punktes", d. h. die Zustände, welche durch die Bedingung

$$\Delta p > 0 \quad (15)$$

[1]) Vgl. z. B. W. Jacyna, Bull. Acad. Pol. (A) 1934, S. 375; auch ZS. f. Phys. **92**, 661, 1934; u. a.

mitbestimmt sind, in gewissen Grenzen keine Gleichgewichtsgebilde dar. In der Tat erhalten wir aus (1)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = -\frac{R\psi}{p^2} - a(10\psi_0 - t)e^{\eta}\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t, \tag{16}$$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t = b B_t \left\{B_p\left(\frac{\partial B_k}{\partial p}\right)_t + B_k\left(\frac{\partial B_p}{\partial p}\right)_t\right\}, \tag{17}$$

$$\left(\frac{\partial B_k}{\partial p}\right)_t = y\left(\frac{\partial B'_p}{\partial p}\right)_t - x'\left(\frac{\partial B'_k}{\partial p}\right)_t \tag{18}$$

und

$$\left(\frac{\partial B'_k}{\partial p}\right)_t = -\frac{2x^4\left(\frac{p_k}{p}-1\right)p_k}{p^2\left[\left(\frac{p_k}{p}-1\right)^2+\left(\frac{\psi_k}{\psi}-1\right)^2\right]^{1-x^4}}. \tag{19}$$

4. Betrachten wir zuerst die Fälle, in denen $\Delta t/\psi_k$ in bezug auf $\Delta p/p_k$ verschwindend klein ist, so können wir ohne Änderung des Vorzeichensystems der Formel (19) letztere durch die folgende annähernde Form

$$\left(\frac{\partial B'_k}{\partial p}\right)_{\psi_k+\Delta t} \simeq -\frac{p_k+\Delta p}{128\,p^2\left(\frac{p_k}{p_k+\Delta p}-1\right)}$$

oder auch

$$\left(\frac{\partial B'_k}{\partial p}\right)_{\psi_k+\Delta t} \simeq \frac{1}{128\,\Delta p} \tag{20}$$

darstellen.

Ferner folgt aus (3)

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial B'_p}{\partial p}\right)_t &= \frac{x p^{x-1}}{p_k^x}\\ \left(\frac{\partial B''_p}{\partial p}\right)_t &= \frac{p_\pi}{p^2}e^{-\frac{p_\pi}{p}}.\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

bzw.

Hiermit erhalten wir wegen $B_p = B'_p B''_p$ weiter

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial B_p}{\partial p}\right)_t &= B'_p\left(\frac{\partial B''_p}{\partial p}\right)_t + B''_p\left(\frac{\partial B'_p}{\partial p}\right)_t\\ &= \frac{p^x - p_q^x}{p_k^x}\cdot\frac{p_\pi}{p^2}e^{-\frac{p_\pi}{p}} + \frac{x p^{x-1}}{p_k^x}e^{-\frac{p_\pi}{p}}\\ &= \frac{1}{p}e^{-\frac{p_\pi}{p}}\left\{\frac{p^x - p_q^x}{p_k^x}\frac{p_\pi}{p} + \frac{x p^x}{p_k^x}\right\},\end{aligned}$$

oder näherungsweise unter der Bedingung, daß $p \cong p_k = 2{,}34 \cdot 10^4$ ist,

$$\left(\frac{\partial B_p}{\partial p}\right)_t = \frac{0{,}982}{2{,}34 \cdot 10^4}\left\{\frac{-6{,}08 \cdot 453}{12{,}37 \cdot 2{,}34 \cdot 10^4} + 0{,}2500\right\} = 0{,}0_4 1007 \tag{22}$$

und aus (18) mit Rücksicht auf (20) und (21)

$$\left(\frac{\partial B_k}{\partial p}\right)_t = \frac{\psi_k}{\psi} e^{-\frac{\psi_k}{\psi}} \frac{x p^{x-1}}{p_k^x} - \frac{x'}{128\,\Delta p} \cong 0{,}0_5 393 - \frac{0{,}0_2 217}{\Delta p}. \tag{23}$$

Schließlich erhält man aus (1)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = -\frac{R\psi}{p^2} - a(10\,\psi_0 - t)\, e^{\eta}\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t \tag{24}$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t = b\, B_t\left\{B_p\left(\frac{\partial B_k}{\partial p}\right)_t + B_k\left(\frac{\partial B_p}{\partial p}\right)_t\right\} \tag{25}$$

und daraus in dem betrachteten Fall

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = -0{,}00000206 - 0{,}0363\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t, \tag{26}$$

wobei

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t = -0{,}0000387_5\left(1 + \frac{164{,}3}{\Delta p}\right) \tag{27}$$

ist. Verbindet man die Gleichungen (26) und (27), so folgt

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = -0{,}00000065\left(1 - \frac{356}{\Delta p}\right), \tag{28}$$

was für $\Delta p < 0$ stets negativ ausfällt; somit sind unterhalb des „kritischen Druckes" ($p < 2{,}34 \cdot 10^4$) die Zustände mit Hilfe der Zustandsgleichung darstellbar, hingegen tritt dies für $\Delta p > 0$, d. h. oberhalb des „kritischen Druckes" ($p > 2{,}34 \cdot 10^4$), nur unter der Bedingung $\Delta p > 0{,}0345$ Atm. auf, weil das Existenzmerkmal $(\partial v/\partial p)_t \lessgtr 0$ im „kritischen Intervall"

$$2{,}34 \cdot 10^4 < p < 2{,}37_6 \cdot 10^4$$

nicht erfüllt ist.

5. Betrachten wir nun die allgemeineren Fälle, in denen weder $\Delta p/p_k$ noch $\Delta t/\psi_k$ verschwindet, so haben wir statt (20)

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial B_k'}{\partial p}\right)_{\psi_k + \Delta t} &\cong -\frac{1}{256} \cdot \frac{2 \cdot p_k\left(\frac{p_k}{p} - 1\right)}{\left[\left(\frac{p_k}{p} - 1\right)^2 + \left(\frac{\psi_k}{\psi} - 1\right)^2 p^2\right]} \\ &\cong \frac{\psi\,\Delta p}{128\left[p^2(\Delta t)^2 + \psi^2(\Delta p)^2\right]}.\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Man erhält aus (4) mit Rücksicht auf (29)

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial B_k}{\partial p}\right)_t &= \frac{\psi_k}{\psi} e^{-\frac{\psi_k}{\psi}} \frac{x p^{x-1}}{p_k^x} - \frac{x' \psi^2 \Delta p}{128 [p^2 (\Delta t)^2 + \psi (\Delta p)^2]} \\ &= 0{,}0_5393 - \frac{0{,}0_9112}{(\Delta t)^2 + \left(\frac{\psi \Delta p}{p}\right)^2};\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

ferner aus (25)

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t = -0{,}0000387_5 \left(1 + \frac{0{,}0_5849 \Delta p}{(\Delta t)^2 + \left(\frac{\psi \Delta p}{p}\right)^2}\right) \tag{31}$$

und endlich aus (26) mit Rücksicht auf (31)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = -0{,}0_665 \left(1 - \frac{0{,}0000183_5 \Delta p}{(\Delta t)^2 + \left(\frac{\psi \Delta p}{p}\right)^2}\right). \tag{32}$$

Letztere Formel ist nur in unmittelbarer Nähe des „kritischen Zustandes", d. h. im Druckintervall

$$2{,}376 \cdot 10^4 > p > 2{,}34 \cdot 10^4$$

gültig. Es ist nun an den „Grenzen" oder am „Rande" des kritischen Gebietes

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = 0 \tag{33}$$

und somit aus (32)

$$1 - \frac{0{,}0000183_5 \Delta p}{(\Delta t)^2 + \left(\frac{\psi \Delta p}{p}\right)^2} = 0 \tag{34}$$

oder schließlich

$$\Delta t = \pm \sqrt{(0{,}0_41835 - 0{,}0_7516 \Delta p) \Delta p}. \tag{35}$$

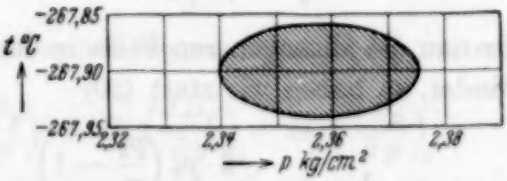


Fig. 2. Das kritische Gebiet bei Helium im (p, t)-Diagramm.

Also hat das kritische Gebiet im (p, t)-Diagramm die elliptische Form (Fig. 2) mit den Hauptachsen $2 \Delta t = 0{,}0808$ (° C), $\Delta p = 356$ kg/m² und somit ist es in sehr engen Druck- bzw. Temperaturgrenzen eingeschlossen.

Tabelle 1. Die Parameterwerte am Rande des kritischen Gebietes bei Helium.

$10^{-4} \cdot p$ kg/m²	2,340	2,341	2,350	2,358	2,370	$2{,}375_6$
t °C	− 267,900	− 267,913 − 267,887	− 267,936 − 267,864	− 267,940 − 267,860	− 267,928 − 267,872	− 267,900

Auch versuchsmäßig ist die Existenz des gegen einen einzigen Punkt nicht konvergierenden Gebietes für verschiedene Stoffe nachgewiesen. Auf Grund der Versuche von Hein (l. c.) haben wir z. B. für Tetrachlorkohlenstoff $\Delta t_{max} \cong$ (von 2 bis 4) ° C, für schweflige Säure $\Delta t_{max} \cong$ (von 0,7 bis 2,4) ° C, für Kohlensäure $\Delta t_{max} \cong 0{,}43°$ C usw. In der Tabelle 1 sind die am Rande des kritischen Gebietes bei Helium berechneten Parameterwerte zusammengestellt. Offenbar sind die Zustande *innerhalb* des oben erwähnten kritischen Gebietes mit Hilfe der Zustandsgleichung nicht darstellbar, was ohne weiteres aus der Formel (32) ersichtlich ist.

Leningrad, März 1935.

Drehplattenmethode zur Messung kleiner Lichtzeigerausschläge (Ergänzungen).

Von **M. Czerny, H. Heins** und **W. Woltersdorff** in Berlin.

(Eingegangen am 26. April 1935.)

Es werden einige technische Ergänzungen zu der im Vorjahre in der gleichen Zeitschrift veröffentlichten Drehplattenmethode zur Messung kleiner Lichtzeigerausschläge angegeben.

Bei der weiteren praktischen Benutzung der in einer früheren Arbeit beschriebenen Drehplattenmethode zur Messung kleiner Ausschläge bei der Lichtzeigerablesung[1]) haben sich einige neue Erfahrungen ergeben, die als Ergänzung des Früheren kurz dargelegt werden sollen:

1. Wesentlich für das Verfahren ist die Benutzung einer sehr starken Fernrohrvergrößerung. Sie wurde ursprünglich dadurch erreicht, daß an Stelle des Fernrohrokulars ein Mikroskop mit etwa hundertfacher Vergrößerung an das Fernrohr angebaut wurde. Es hat sich nun gezeigt, daß man das Mikroskopobjektiv durch eine Zylinderlinse von kurzer Brennweite ersetzen kann. Als solche genügt ein Stück Glasstab von etwa 3 bis 4 mm Durchmesser, von der Qualität, wie man sie beim Glasbläser bekommt. Als Okular kann man das Fernrohrokular verwenden, das man etwa 7 cm hinter dem Zylinderobjektiv anbringt. Chromatische Fehler dieses primitiven Objektivs machen sich nicht störend bemerkbar, da man ja schon von vornherein ein grünes Filterglas im Strahlengang hat. Auch sonst ist das Bild gut trotz der nicht geschliffenen Oberfläche des Glasstäbchens. Ein wesentlicher Grund ist wohl der Umstand, daß der Querschnitt des Strahlenbündels beim Durchdringen des Glasstabes sehr klein ist. Den Glasstab muß man in eine um die optische Achse drehbare Fassung einsetzen, um ihn genau parallel zu dem reellen Spaltbild einstellen zu können. Die richtige Lage erkennt man daran, daß das Bild dann am schmalsten erscheint und zu beiden Seiten Interferenzstreifen auftreten[2]). Der Aufbau ist dann also folgender: An Stelle des Fernrohrokulars wird ein etwa 8 cm langes Rohr in das Ende des Fernrohres gesteckt. In dem Vorderteil des Rohres ist das Glasstäbchen angebracht, im Rückende des Rohres das Fernrohrokular und

---

[1]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **90**, 468, 1934. — [2]) Die Interferenzstreifen werden wieder besonders scharf und deutlich, wenn man einen vertikalen Mittelstreifen des Galvanometerspiegels abdeckt.

direkt vor diesem ein Doppelfaden als Einstellmarke. Dieser Aufbau ist billiger, handlicher und optisch eher noch leistungsfähiger als das ursprünglich benutzte Mikroskop.

2. Bei jeder genauen Ausschlagsmessung ist außer der eigentlichen Ausschlagsweite auch die Rückkehr des Lichtzeigers zu verfolgen. Der Mittelwert zwischen der Ausschlagsstrecke und der Rückkehrstrecke gibt die Größe des Ausschlags, befreit von dem Einfluß einer Nullpunktswanderung, wenigstens soweit, als die Nullpunktswanderung während der Ausschlags- und Rückkehrzeit konstante Geschwindigkeit besitzt. Genügt die Genauigkeit einer Messung nicht, so wiederholt man sie mehrere Male und bildet das arithmetische Mittel der Einzelwerte. Die Drehplattenmethode läßt sich nun so ausgestalten, daß bei der Wiederholung von Ausschlägen nur die Einstellungen, aber keine Zwischenablesungen auf der Tangensskale vorgenommen zu werden brauchen. Dadurch erzielt man einen Vorteil, der ganz analog dem des Rechenschiebers ist, wo man bei mehrfacher Multiplikation oder Division auch nicht die Zwischenresultate abliest, sondern nur die Einzeleinstellungen vornimmt und erst das Endresultat abliest. Bei der Drehplattenmethode schaltet man zu diesem Zweck zwei genau gleiche Drehplatten hintereinander in den Strahlengang. Mit der Drehplatte I kompensiert man stets nur die Ausschlagsstrecken, mit der zweiten Platte kompensiert man die Rückkehrstrecken. Man bekommt dann bei der Drehplatte I eine automatische Addition aller Ausschlagsstrecken, wenn man den Zeiger der Drehplatte immer von der Stelle aus weiterbewegt, auf der man ihn bei dem vorhergehenden Kompensationsakt hat stehen lassen. Ebenso gibt die Drehplatte II die Addition aller Rückkehrstrecken. Die Einzelmessungen müssen immer ohne Unterbrechung aufeinanderfolgend ausgeführt werden, und für Ausschlag und Rückgang muß ein gleicher Zeitraum verwendet werden. Hat man in dieser Weise n Einzelmessungen ausgeführt, so gibt der Mittelwert aus der Summe der Ausschlagsstrecken und der Summe der Rückkehrstrecken den n-fachen Wert einer Einzelmessung. Mit dieser Mittelwertbildung verringert man erstens den Einfluß der unvermeidlichen kleinen Einstellfehler und zweitens den Einfluß der Nullpunktswanderung[1]). Der wesentliche Vorteil des Ver-

[1]) Der Einfluß der Nullpunktswanderung fällt heraus, soweit die Wanderungsgeschwindigkeit während je eines Hin- und Rückganges konstant ist. Ändert sich die Wanderungsgeschwindigkeit während der n aufeinanderfolgenden Messungen langsam, so wird ihr Einfluß trotzdem durch die Zwischeneinstellungen weitgehend eliminiert. Würde man dagegen ein Ausschlagsinstrument mit n-mal größerer Schwingungsdauer benutzen, so würde der Einfluß einer Nullpunktswanderung gleicher Art wesentlich weniger eliminiert werden.

fahrens besteht also darin, daß man sich alle Zwischenablesungen auf den beiden Skalen erspart. Die Anwendbarkeit ist dadurch begrenzt, daß die Zeiger nicht über den Skalenbereich herauswandern dürfen. Das Verfahren kommt also wesentlich nur für Ausschläge in Betracht, die einzeln bereits durch eine Zeigerbewegung um wenige Millimeter auf der Tangensskale kompensiert werden.

Hat man den Apparat so mit 2 gleichen Drehplatten ausgerüstet, so kann man ihn außer nach der eben angeführten Methode natürlich auch in der Art benutzen, die in der früheren Arbeit angegeben war, daß man nämlich die eine Platte als Meßplatte benutzt und die andere nur zur Nullpunktseinstellung vor Beginn des Ausschlags verwendet.

3. Als Lichtquelle kann man an Stelle des ursprünglich benutzten, von der Rückseite beleuchteten Spaltes eine Glühlampe mit geradem Faden von etwa 100 μ Durchmesser verwenden. Da man den Spalt wenige μ breit machen kann, erwartet man bei dem Glühlampenfaden ein wesentlich breiteres Bild im Okular und daher eine wesentlich schlechtere Einstellmöglichkeit. Das ist aber nicht der Fall. Die Breite des Spaltbildes im Okular ist so wesentlich durch die Apertur des Strahlenbündels bestimmt, daß der Glühfaden zwar ein breiteres, aber nicht ein größenordnungsmäßig breiteres Bild liefert als ein Spalt optimaler Breite. Auch mit dem Glühlampenfaden läßt sich daher ein durchschnittlicher Einstellfehler von wenigen μ erreichen. Für die Erzielung äußerster Präzision ist allerdings der Spalt vorzuziehen, auch ist man bei ihm sicher, daß nicht durch eine weitere Glasschicht wie bei der Glühlampe eine Ungenauigkeit entsteht. Ein Vorteil der direkten Glühlampe ist dagegen ihr wesentlich geringerer Wattverbrauch (kleinere Temperaturstörung im Zimmer) und ein etwas leichteres Einjustieren.

4. Nach der Veröffentlichung der vorhergehenden Arbeit über das vorliegende Thema hat Herr T. Y. Baker uns darauf aufmerksam gemacht, daß er die Bedeutung des Brechungsindexwertes $n = 1{,}618$ für die besonders gute Erfüllung der Tangensbeziehung bei der Planparallelplatte bereits in den Transactions of the optical Society, Cambridge (England), Bd. 33, S. 209, 1931/32 in einer Arbeit, betitelt „Das Parallelplattenmikrometer" veröffentlicht hat (Verwendung der Planparallelplatte in Ablesemikroskopen für Teilkreise). Da uns seine Arbeit leider vorher nicht bekannt war, können wir erst jetzt auf sie hinweisen und seine Priorität hervorheben.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

(Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Über die Abweichung des Cassiopeiumatomkerns von der Kugelsymmetrie.

Von **H. Schüler** und **Th. Schmidt** in Potsdam[1]).

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1935.)

Es werden bei den Spektraltermen des Cp^{175} (Lu) beträchtliche Abweichungen der Hyperfeinstrukturniveaus von der Landéschen Intervallregel gefunden, die von der Unsymmetrie des Cp-Kerns herrühren. Die Abweichungen gehorchen sehr genau einem $\cos^2$-Gesetz. Der Kernspin von Cp wird durch Intensitätsvergleiche, entgegen der früheren Angabe, zu $I = {}^7/_2$ bestimmt.

Durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn G. Jantsch, Graz, und Herrn R. Swinne, Berlin-Siemensstadt, die uns reine Cassiopeiumpräparate zur Verfügung stellten, ist es uns möglich gewesen, die Hyperfeinstruktur einiger Cassiopeiumlinien genauer zu untersuchen. Schon bei einer früheren vorläufigen Untersuchung war es uns aufgefallen, daß sich bei allen Termen Abweichungen von der Landéschen Intervallregel zeigen. Es schien unverständlich, daß alle diese Störungen durch benachbarte Terme hervorgerufen sein sollten. Nachdem sich inzwischen beim Europium nachweisen ließ, daß derartige Störungen von einer Unsymmetrie des Atomkerns herrühren können[2]), haben wir untersucht, ob die Störungen beim Cassiopeium den gleichen Gesetzen gehorchen wie beim Europium. Wir haben die Cp II-Linien λ 6463, 5984, 4840, 6222, 4994, 5477 untersucht, die nach Meggers und Scribner[3]) das Multiplett $a^3D_{1,2,3} - a^3P_{0,1,2}$ bilden (siehe Fig. 1).

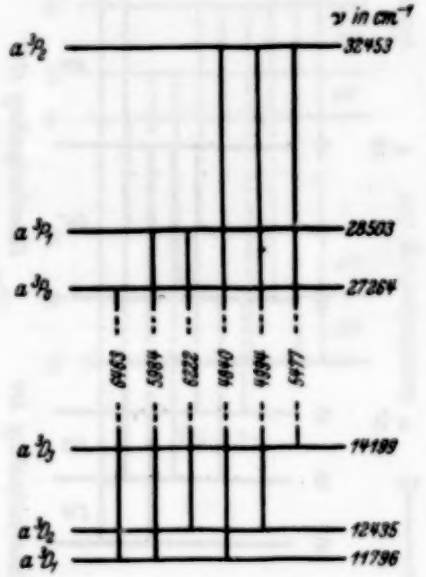


Fig. 1.

[1]) Der eine von uns (Th. Schmidt) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bewilligung eines Stipendiums, das ihm den Aufenthalt in Potsdam ermöglicht. — [2]) H. Schüler und Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **94**, 457, 1935. Die in dieser Arbeit entwickelten Vorstellungen werden für das folgende als bekannt vorausgesetzt. — [3]) W. F. Meggers u. B. F. Scribner, Bureau of Standards, J. of Res. **5**, 73, 1930.

Da es bei der vorliegenden Untersuchung darauf ankommt, die Termstrukturen möglichst genau zu bestimmen, haben wir Aufnahmen mit den

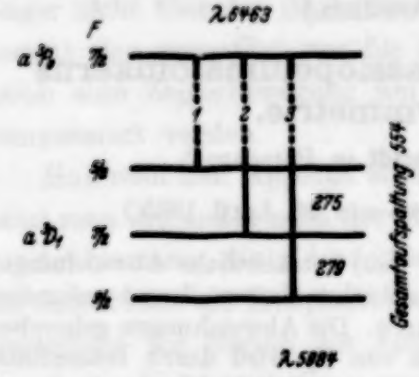


Fig. 2a.

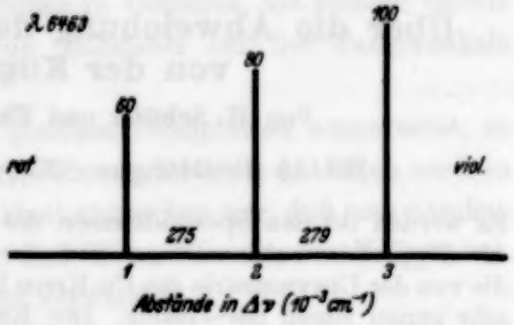


Fig. 2b.

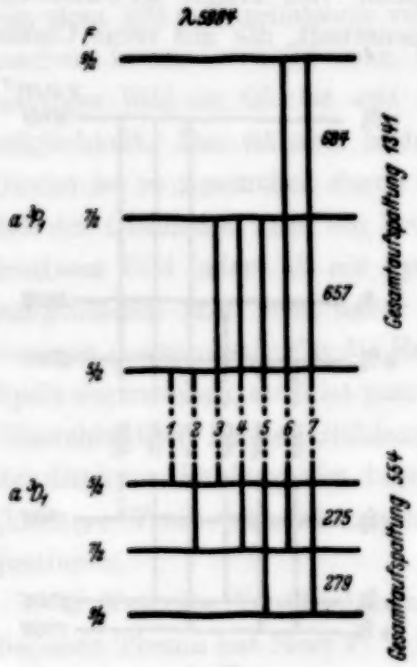


Fig. 3a.

verschiedensten Etalonabständen gemacht und eine mit flüssiger Luft gekühlte Entladungsröhre benutzt (über diese werden wir später berichten). Die Unsicherheit der Messungen beträgt in $\Delta\nu$ (in 10^{-3} cm^{-1}) etwa 1 bis 2 Einheiten. Trotz der Kompliziertheit der Linienstrukturen ist eine solche Genauigkeit zu erreichen, weil jeder Term im allgemeinen in mehreren Linien vorkommt.

In den Fig. 2 bis 7 sind nun die gemessenen Linienbilder und ihre Termschemata wiedergegeben, und zwar sind die Abstände zwischen den Linien und den Termen in $\Delta\nu$ (in 10^{-3} cm^{-1}) angegeben.

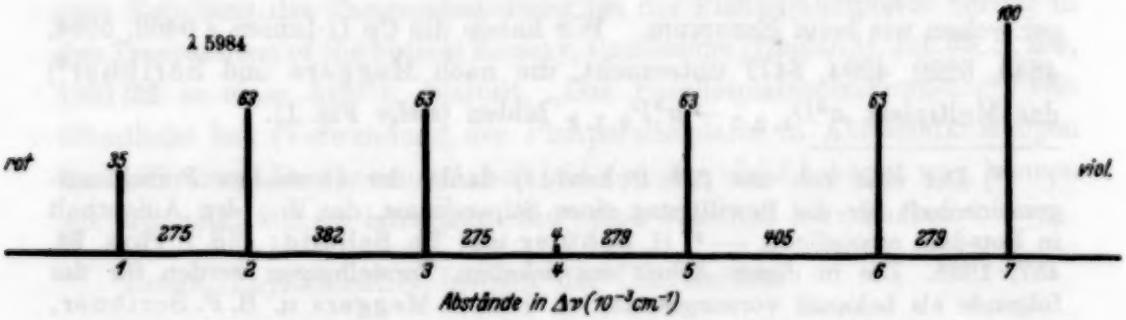


Fig. 3b.

Zur Berechnung der Störungen wird der Wert des Spins gebraucht. Für diesen haben wir in einer vorläufigen Mitteilung den Wert $^5/_2$ angegeben[1]). Die neuen Aufnahmen zeigen jedoch, daß das Kernmoment größer sein muß. Leider gibt es keine Linie, bei der wir lediglich aus der Anzahl der Komponenten auf den I-Wert schließen können. Da nun andererseits die Abstandsverhältnisse infolge der Störungen auch nicht zur Bestimmung herangezogen werden können, bleibt uns nur die Möglichkeit, aus den relativen Intensitäten der Komponenten den I-Wert zu ermitteln. Es ist zu erwarten, daß diese durch die Störung gar nicht oder nur wenig beeinflußt werden. Der Vergleich der Intensitäten geeigneter Komponenten führt nun eindeutig zu $I = {}^7/_2$. So sollten bei λ 6222 die Intensitäten der Komponenten (1) und (7) sich folgendermaßen verhalten:

I	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$
Int. (1) : Int. (7)	1,56	1,00	0,79

Aus unseren Photometerkurven ergibt sich, daß beide Intensitäten, wie es bei $I = {}^7/_2$ der Fall sein sollte, genau gleich sind. Analog sind bei λ 4994 die Komponenten 9 u. 10 gleich stark, was nur für $I = {}^7/_2$ zutreffen

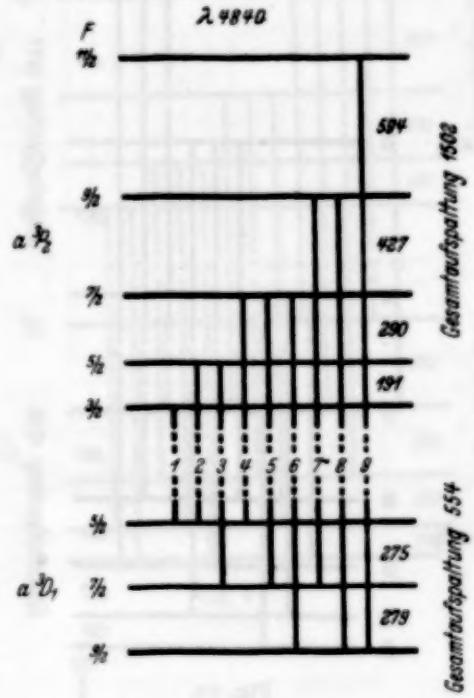


Fig. 4a.

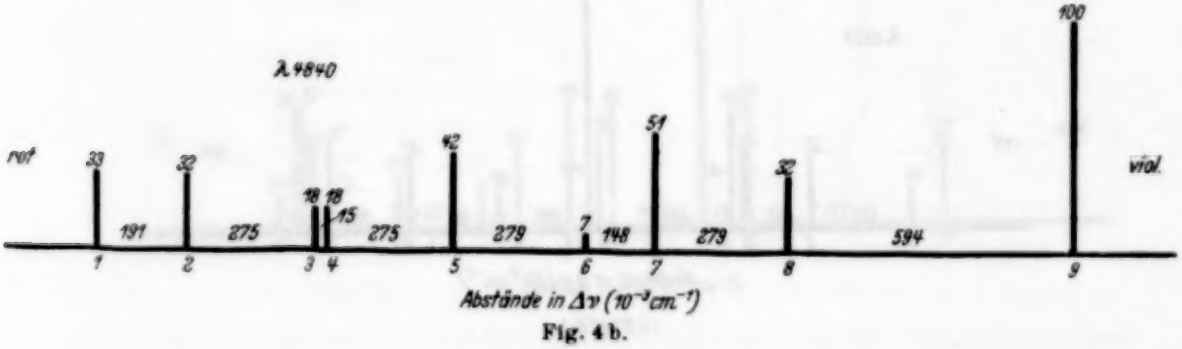


Fig. 4b.

sollte. Auch bei λ 5477 sprechen die Intensitäten für $I = {}^7/_2$. Wir glauben deshalb berechtigt zu sein, für Cp^{175} den Wert $I = {}^7/_2$ anzunehmen. Für

[1]) H. Schüler u. Th. Schmidt, Naturwissensch. **22**, 714, 1934.

diesen Wert sind in Fig. 2 bis 7 die theoretischen Intensitäten eingezeichnet und an die Termschemata die entsprechenden F-Werte ($\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$) angeschrieben.

Sämtliche angegebenen Terme zeigen nun beträchtliche Abweichungen vom cos-Gesetz (Landé sche Intervallregel). Danach sollen sich bekanntlich die Abstände zwischen den Hyperfeinstrukturniveaus wie die F-Werte dieser Niveaus verhalten, und zwar so, daß jedem Abstand von den beiden begrenzenden Niveaus dasjenige mit dem höheren F-Wert zugeordnet wird. Z. B. müssen sich die Abstände zwischen den Hyperfeinstrukturniveaus $F+1$, F, $F-1$ wie $F+1$ zu F verhalten. Um ein Maß für die Abweichungen zu bekommen, haben wir in den Fig. 8 bis 12 in gleicher Weise wie in unserer früheren Arbeit[1]), die Termschemata der fünf aufspaltenden Terme angegeben. Links neben diesen gemessenen Termstrukturen sind als berechnet die Lagen der Energieniveaus angegeben, die man aus dem cos-Gesetz erhält unter Annahme der gleichen Gesamtaufspaltung (d. h.

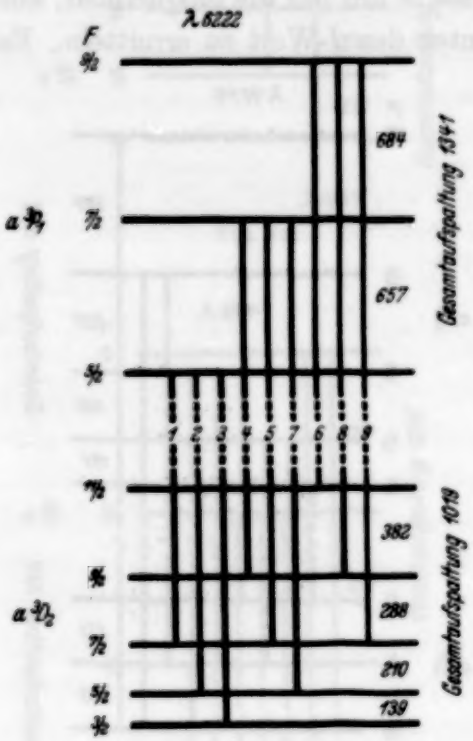


Fig. 5a.

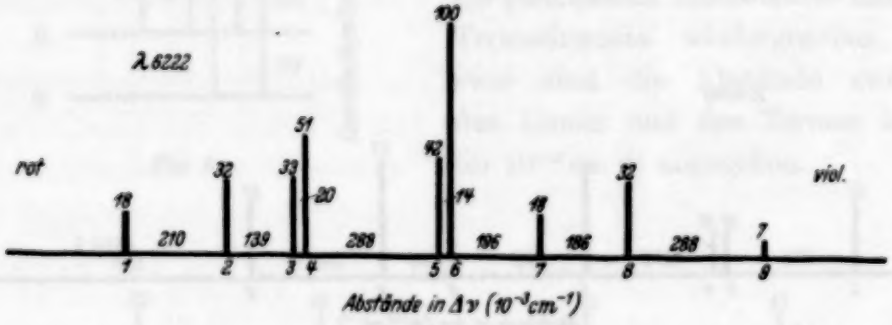


Fig. 5b.

wenn man die höchsten und tiefsten Niveaus beider Bilder zusammenfallen läßt). Unter Δ stehen die Differenzen der gemessenen und berechneten

[1]) H. Schüler u. Th. Schmidt, l. c.

Werte. Man sieht sofort, daß in sämtlichen Termen die Störungen den gleichen systematischen Verlauf aufweisen wie beim Europium. Weiter zeigt sich, daß die Abweichungen vom cos-Gesetz bei $^3P_2$, $^3D_{1,2,3}$ nach unten, bei $^3P_1$ nach oben gerichtet sind. Genau das müssen wir nach unserer beim Europium entwickelten Modellvorstellung des unsymmetrischen Kerns verlangen, da $^3P_2$, $^3D_{1,2,3}$ zu Fall I, $^3P_1$ zu Fall II gehören. [Hiervon kann man sich leicht durch Betrachtung des Vektorschemas ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$) dieser Terme überzeugen.] Nach diesem, dem Europium analogen Verhalten, ist wohl mit Sicherheit der Schluß erlaubt, daß auch beim Cassiopeium die Störungen von einer Abweichung des Atomkerns von der Kugelsymmetrie herrühren.

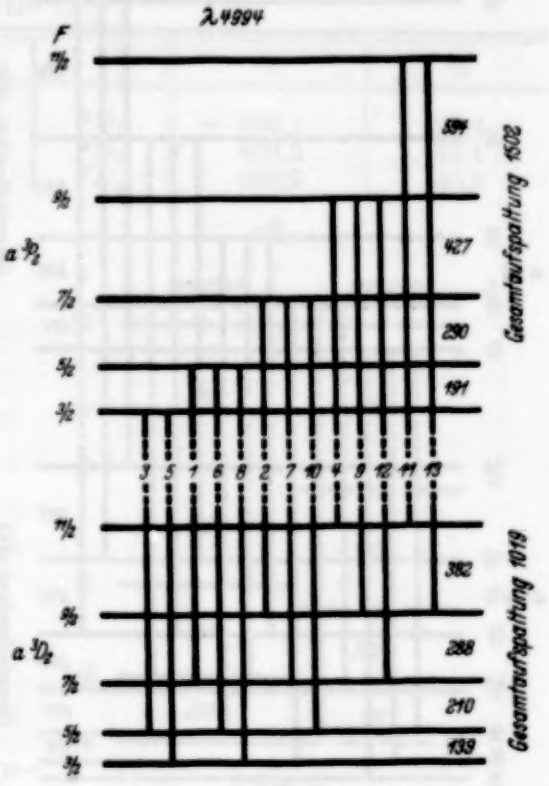


Fig. 6 a.

Bereits beim Europium ist darauf hingewiesen worden, daß die Störung in erster Näherung einem $\cos^2$-Gesetz gehorcht, und daß ein

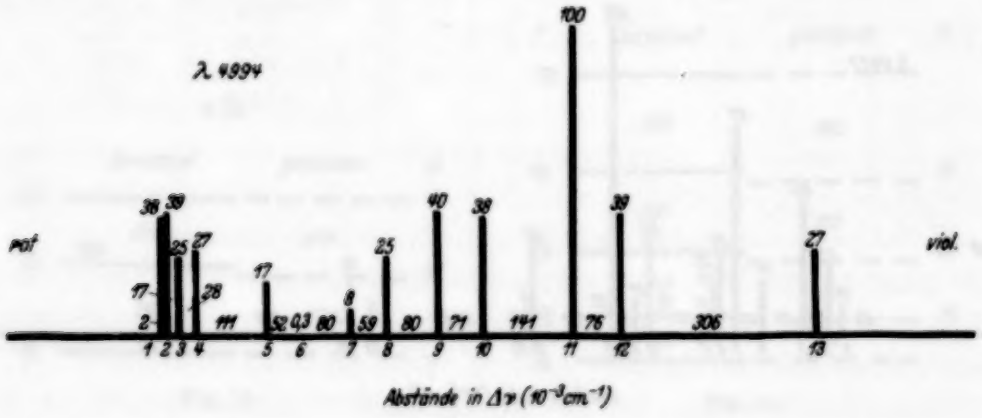


Fig. 6 b.

solches Gesetz auch nach unserer Modellvorstellung mindestens in erster Näherung gelten sollte. Eine genauere Prüfung läßt sich beim Europium nicht durchführen, da sich die Hyperfeinstrukturen der beiden Isotope teilweise überdecken, so daß eine genaue Bestimmung aller Termniveaus un-

möglich ist. Beim Cassiopeium ist jedoch nur ein Isotop (175) vorhanden, außerdem sind die Störungen hier erheblich größer; hier können wir daher prüfen, wie genau das $\cos^2$-Gesetz die Störungen darstellt. Wir schreiben die Energie eines Hyperfeinstrukturniveaus in der Form

$$E = E_0 + E_1 + E_2 = E_0 + a_1 \cdot \cos(IJ) + a_2 \cdot \cos^2(IJ).$$

Hier ist E_0 im wesentlichen die Grobstrukturenergie, die natürlich für alle Hyperfeinstrukturniveaus eines Terms denselben Wert hat. $E_1 = a_1 \cdot \cos(IJ)$ beschreibt die übliche Hyperfeinstrukturaufspaltung, die durch die Wechselwirkung zwischen dem ein magnetisches Moment besitzenden Kern und der Elektronenhülle zustandekommt. $E_2 = a_2 \cdot \cos^2(IJ)$ stellt die Wechselwirkung zwischen dem nicht kugelsymmetrischen Kern und der Elektronenhülle dar. Nach Einsetzung des quantenmechanischen Wertes für den cos schreibt sich E:

$$E = E_0 + a_1 \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2IJ} + a_2 \left[\frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2IJ}\right]^2.$$

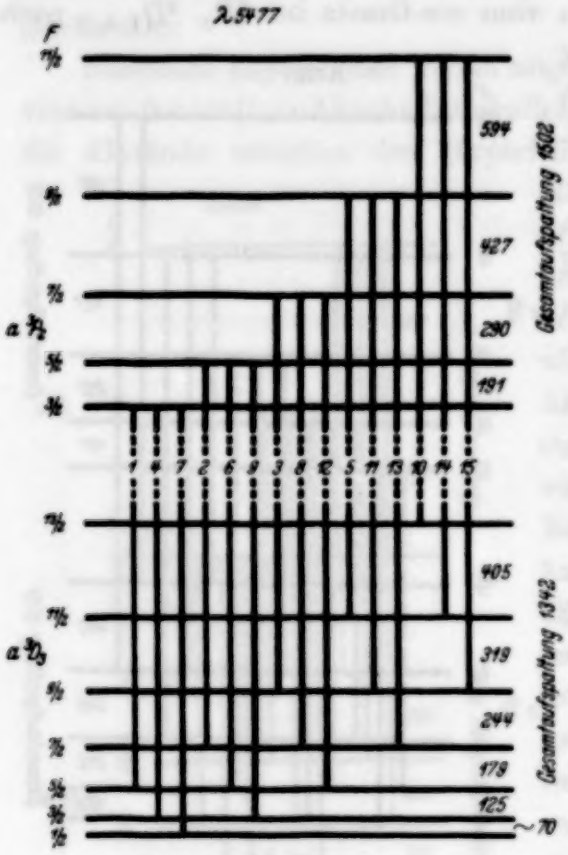


Fig. 7a.

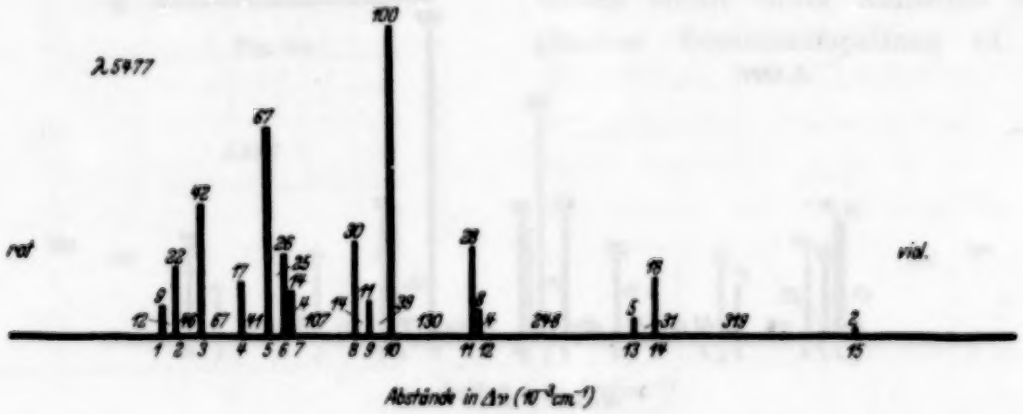


Fig. 7b.

Wir haben nun versucht, bei den fünf ausgemessenen Termen die Hyperfeinstrukturenergien durch eine solche Formel darzustellen. In Tabelle 1 sind die sich dabei ergebenden Koeffizienten a_1 und a_2 angegeben.

Tabelle 1.

	a_1	a_2		a_1	a_2
$^3P_1$	571,1	— 54,7	$^3D_1$	— 235,1	25,4
$^3P_2$	676,1	66,3	$^3D_2$	453,5	27,1
			$^3D_3$	598,9	40,3

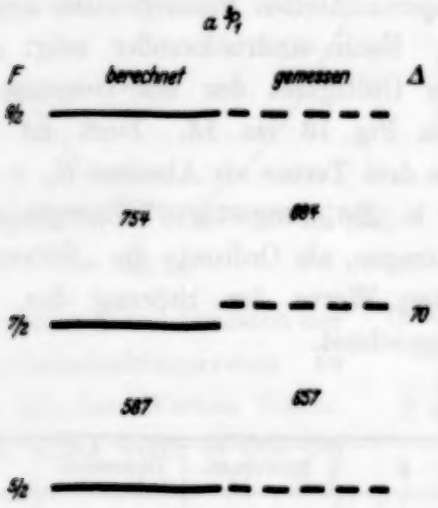


Fig. 8.

Fig. 9.

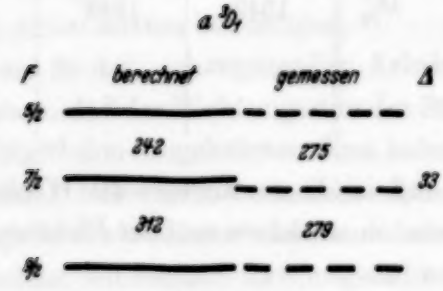


Fig. 10.

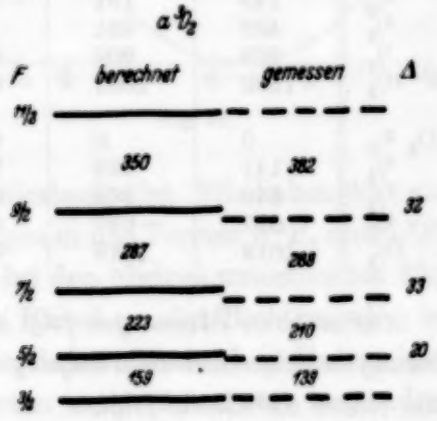


Fig. 11.

Für die Terme $^3P_1$ und $^3D_1$ läßt sich natürlich die Gültigkeit des obigen Ausdrucks für die Energie nicht prüfen, da hier nur je drei Energieniveaus vorhanden sind und die drei Konstanten E_0, a_1, a_2 der Gleichung immer so bestimmt werden können, daß diese die beobachteten Energien darstellt. Anders ist es dagegen bei $^3P_2$ und $^3D_2$, wo fünf, und bei $^3D_3$, wo sieben

Energieniveaus vorhanden sind. In Tabelle 2 sind für diese drei Terme die gemessenen und die mit den Konstanten der Tabelle 1 berechneten Energien gegenübergestellt. Dabei ist als Energie immer der Abstand vom tiefsten Niveau des betreffenden Terms angegeben. Unter Δ sind die Differenzen berechnet—gemessen aufgetragen. Man sieht, daß diese Differenzen vollständig innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegen.

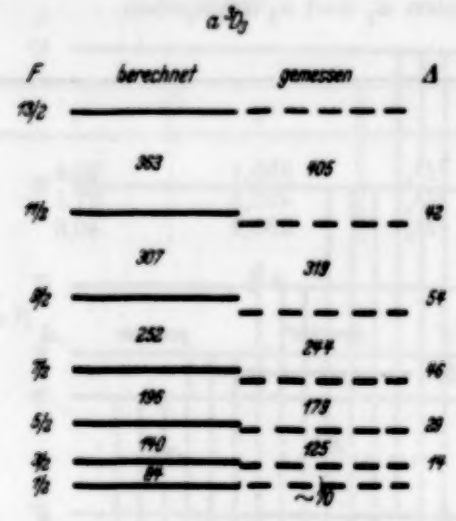


Fig. 12.

Noch eindrucksvoller zeigt sich die Gültigkeit des $\cos^2$-Gesetzes in den Fig. 13 bis 15. Dort ist für die drei Terme als Abszisse $E_0 + E_1$, d. h. die „ungestörte" Energie aufgetragen, als Ordinate die „Störung" E_2. Die Kurve stellt die berechneten Werte der Störung dar, die gemessenen Werte sind durch Kreise bezeichnet.

Tabelle 2.

F	Berechnet	Gemessen	Δ	F	Berechnet	Gemessen	Δ
$^3P_2$ $^3/_2$	0	0	0	$^3D_3$ $^1/_2$	−1	0	−1
$^5/_2$	189	191	−2	$^3/_2$	71	70	1
$^7/_2$	482	481	1	$^5/_2$	194	195	−1
$^9/_2$	908	908	0	$^7/_2$	374	374	0
$^{11}/_2$	1502	1502	0	$^9/_2$	618	618	0
				$^{11}/_2$	937	937	0
$^3D_2$ $^3/_2$	0	0	0	$^{13}/_2$	1342	1342	0
$^5/_2$	141	139	2				
$^7/_2$	349	349	0				
$^9/_2$	637	637	0				
$^{11}/_2$	1019	1019	0				

Aus unseren Messungen folgt also, daß in diesen Termen die Wechselwirkung zwischen dem nicht kugelsymmetrischen Atomkern und der Elektronenhülle einem $\cos^2$-Gesetz folgt.

Bezüglich der Frage der Art der Wechselwirkungsenergie hat uns Herr Delbrück gelegentlich einer Diskussion darauf aufmerksam gemacht, daß man nicht unbedingt die Isotopenverschiebung, was bekanntlich gewisse Schwierigkeiten bereitet, zur Erklärung heranziehen muß, sondern daß ja ein nicht kugelsymmetrischer Kern in erster Näherung einen elektrischen Quadrupol darstellt, der mit der Elektronenhülle in elektrostatischer

Wechselwirkung steht. In Angriff genommene Rechnungen werden zeigen, ob die Größenordnung dieses Effekts zur Erklärung der gemessenen Werte ausreicht. Die Regeln für den Richtungssinn der Störungen in den verschiedenen Termen bleiben jedenfalls die gleichen.

Im Hinblick auf die gefundenen Störungen der Hyperfeinstruktur durch die Unsymmetrie des Kerns scheint es uns nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß die Bestimmung des Spins nur aus

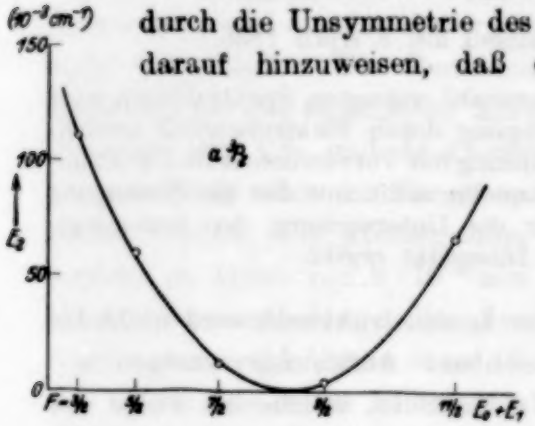


Fig. 13.

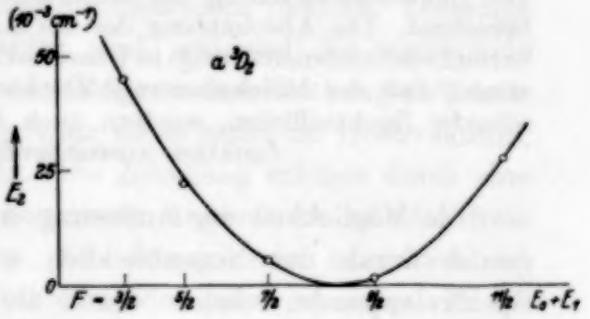


Fig. 14.

den Abstandsverhältnissen der Hyperfeinstrukturniveaus zu ganz falschen Werten führen kann, außer wenn es sich um S-Terme handelt. Als Beispiel sei nur $^3D_1$ von Cp II genannt: aus seinen Abständen würde sich $I = {}^{137}/_{2}$ ergeben.

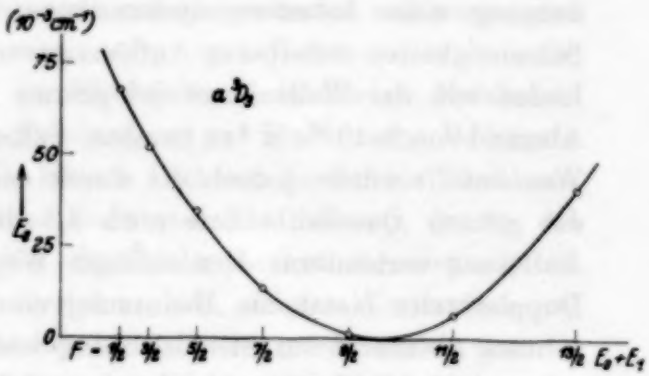


Fig. 15.

Anhang. Wir möchten hier noch einen Irrtum berichtigen, der uns in der vorhergehenden Arbeit[1]) unterlaufen ist. Wir haben dort angegeben, daß der Richtungssinn der Störungen in den Termen $6\,{}^3P_1$ und $6\,{}^3P_2$ des Hg^{201} den umgekehrten Sinn habe wie bei den übrigen untersuchten Elementen. Diese Angabe beruht auf einem Versehen, der Richtungssinn ist der gleiche wie bei den anderen Elementen. Es besteht also kein Unterschied zwischen Elementen mit ungeradem Proton und solchen mit ungeradem Neutron. Um dies ganz sicherzustellen, sollen beim Hg die Messungen wiederholt werden.

Diese Untersuchung wurde mit der dankenswerten Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

[1]) H. Schüler u. Th. Schmidt, l. c.

Die Intensitätsverteilung der im Molekularstrahl erzeugten Spektrallinien.

Von **R. Minkowski** und **H. Bruck** in Hamburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1935.)

Die Intensitätsverteilung der im Molekularstrahl erzeugten Spektrallinien wird berechnet. Die Abschätzung der bei Anregung durch Elektronenstoß erreichbaren Leuchtintensität zeigt in Übereinstimmung mit Vorversuchen am Cd-Atomstrahl, daß der Molekularstrahl als Lichtquelle nicht nur für die Erzeugung scharfer Spektrallinien, sondern auch für die Untersuchung der Anregungsfunktion ausreichende Intensität ergibt.

Die Möglichkeit der Auflösung enger Linienstrukturen wird nicht begrenzt durch das augenblicklich erreichbare Auflösungsvermögen der Spektralapparate, sondern durch die Linienbreite, welche als Folge des Dopplereffektes der Molekularbewegung auftritt. Z. B. wäre es bei Benutzung eines Interferenzspektroskops mit dem noch ohne besondere Schwierigkeiten erzielbaren Auflösungsvermögen von $6 \cdot 10^6$ möglich, zwei Linien von der Wellenlänge der grünen Quecksilberlinie noch bei einem Abstand von $3 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu trennen. Selbst bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs würde jedoch die durch den Dopplereffekt bedingte Breite der grünen Quecksilberlinie noch $3{,}5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ betragen, und also die Auflösung verhindern. Den einzigen Weg zur weiteren Herabsetzung der Dopplerbreite bietet die Benutzung eines Molekularstrahles. Bei Beobachtung senkrecht zur Strahlrichtung werden die Geschwindigkeitskomponenten in der Beobachtungsrichtung und damit auch die durch den Dopplereffekt erzeugte Linienbreite klein. Auf diesem Wege ist die Erzeugung von so scharfen Linien möglich, daß selbst für Elemente mit kleinem Atomgewicht eine volle Ausnutzung des erreichbaren Auflösungsvermögens, und sogar eine einwandfreie Bestimmung der für das Auflösungsvermögen entscheidenden Apparateverteilung auch für die höchstauflösenden Spektralapparate möglich wird.

Schon Dunoyer[1]) hat gezeigt, daß ein Na-Atomstrahl durch Einstrahlung der Resonanzlinien zur Lichtemission angeregt werden kann. Mit dieser Art der Anregung ist die Struktur der roten Li-Linien von Bogros[2]) und die der *D*-Linien des Natriums von Dobrezov und Terenin[3])

[1]) L. Dunoyer, C. R. **157**, 1068, 1913; Le Radium **10**, 400, 1913. — [2]) A. Bogros, C. R. **183**, 124, 1926. — [3]) L. Dobrezov u. A. Terenin, Naturwissensch. **16**, 656, 1928.

untersucht worden. Ebenso wie die Resonanzfluoreszenz zur Erzeugung scharfer Emissionslinien, kann auch die Absorption im Molekularstrahl zur Erzeugung scharfer Absorptionslinien benutzt werden. Dieser letzte Weg ist von Jackson und Kuhn[1]) bei der Untersuchung der roten K-Linie und der *D*-Linien gewählt worden. Sowohl die Benutzung der Resonanzfluoreszenz wie die der Absorption ist auf wenige vereinzelte Spektrallinien beschränkt. Die Benutzung des Molekularstrahles für beliebige Linien ist nur bei elektrischer Anregung des Leuchtens möglich. Derartige Versuche mit Cd- und Li-Atomstrahlen sind, während die vorliegende Untersuchung schon im Gange war, von Bogros und Esclangon[2]) mitgeteilt worden. Die Atomstrahlen verliefen dabei nicht im Hochvakuum, sondern in Argon von $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Die Anregung erfolgte durch eine Hochfrequenzentladung. Bei dem benutzten Argondruck ist die freie Weglänge der Cd-Atome etwa 15 mm. Ein einwandfreier Atomstrahl ist also nur in den ersten Millimetern über dem Ofenspalt vorhanden. Es erscheint fraglich, ob unter diesen Bedingungen die mit dem Molekularstrahl erreichbare Verschärfung der Linien auch nur einigermaßen voll ausgenutzt werden kann.

Die einzige Methode, einen im Hochvakuum laufenden Molekularstrahl elektrisch anzuregen, ist die Beschießung mit Elektronen. Es könnte zunächst fraglich erscheinen, ob die kleinen Dichten, die sich im Strahl nur erreichen lassen, die Erzielung einer Lichtintensität zulassen, die für die Untersuchung mit hochauflösenden Spektralapparaten ausreichend ist. Daß sich genügende Intensität erreichen läßt, zeigten Vorversuche an Na-Atomstrahlen. Unter Umständen ist es nicht unwesentlich, daß im Molekularstrahl mit der Herabsetzung der Dichte eine Herabsetzung der Linienbreite verbunden ist und infolgedessen die Scheitelintensität der Linie nur ungefähr mit der Wurzel aus der Dichte abnimmt. In einer anschließenden Arbeit sind Messungen an der roten Cd-Linie bei Anregung durch Elektronenstoß im Molekularstrahl mitgeteilt. Für die Auswertung dieser Messungen war die Kenntnis der theoretisch zu erwartenden Intensitätsverteilung einer Linie im Molekularstrahl erforderlich. Auf Grund dieser Berechnung, die hier durchgeführt werden soll, läßt sich der Anwendungsbereich des Molekularstrahls als Lichtquelle ziemlich vollständig übersehen.

Es sei $\mathrm{d}f_1 = \mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}y_1$ ein Element der Ofenöffnung, die in der x-y-Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems liege. $\mathrm{d}f_2 = \mathrm{d}x_2\,\mathrm{d}y_2$ sei ein

[1]) D. A. Jackson u. H. Kuhn, Nature **134**, 25, 1934; Proc. Roy. Soc. London (A) **148**, 335, 1935. — [2]) A. Bogros u. F. Esclangon, C. R. **195**, 369, 1932.

Element der Abbildeöffnung, die in der Höhe $z = h$ in einer zur x-y-Ebene parallelen Ebene liege. Beobachtet wird die Ausstrahlung in der x-Richtung von einem Volumenelement $\mathrm{d}\tau_3 = \mathrm{d}x_3\,\mathrm{d}y_3\,\mathrm{d}z_3$ in der Höhe $z = l$ über der x-y-Ebene.

Ist N_k die Dichte der Atome im oberen Zustand der Linie in diesem Volumenelement und A die Übergangswahrscheinlichkeit der Linie mit der Schwingungszahl ν_0, so wird die in der x-Richtung beobachtete Gesamtintensität J bezogen auf 1 cm² strahlende Fläche und auf den ganzen Raum

$$J = A h \nu_0 N_k \,\mathrm{d}x_3. \tag{1}$$

Ist N die Dichte aller betrachteten Atome, unabhängig von ihrem Anregungszustand, und wird zur Abkürzung die als Maß für die Stärke der Anregung und die Absolutintensität der Linie geeignete Größe $C = A h \nu_0 N_k/N$ eingeführt, so wird

$$J = CN \,\mathrm{d}x_3. \tag{2}$$

Um die Intensitätsverteilung zu berechnen, muß die Dichte N als Funktion der Geschwindigkeitskomponenten in der Beobachtungsrichtung berechnet werden.

Es seien u, v und w die Geschwindigkeitskomponenten der Atome in der x-, y- und z-Richtung. Dann gilt für die von $\mathrm{d}f_1$ über $\mathrm{d}f_2$ nach $\mathrm{d}\tau_3$ fliegenden Atome

$$u : v : w = x_3 - x_1 : y_3 - y_1 : l. \tag{3}$$

Die pro sec aus $\mathrm{d}f_1$ in die Richtung (u, v, w) tretende Anzahl der Atome mit Geschwindigkeitskomponenten zwischen u und $u + \mathrm{d}u$, v und $v + \mathrm{d}v$, w und $w + \mathrm{d}w$ ist unter der Voraussetzung molekularer Strömung

$$\frac{n}{\pi^{3/2}\alpha^3}\, w\, e^{-\left(\frac{u^2+v^2+w^2}{\alpha^2}\right)} \mathrm{d}u\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}w\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}y_1. \tag{4}$$

Dabei ist n die Dichte der Atome im Ofen, $\alpha = \sqrt{2\,RT/M}$ die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, T die Temperatur des Ofens, M das Atomgewicht und R die Gaskonstante. Setzt man $x_3 - x_1 = \eta$, $y_3 - y_1 = \zeta$, so wird mit

$$u = \xi, \quad v = \frac{\xi\zeta}{\eta}, \quad w = \frac{\xi l}{\eta}$$

die austretende Anzahl

$$\frac{n}{\pi^{3/2}\alpha^3}\, e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}\left(1+\frac{\zeta^2+l^2}{\eta^2}\right)} \cdot \frac{\xi^3 l^2}{\eta^4}\, \mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}\zeta\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}y_1. \tag{4a}$$

Durch Division mit $w \cdot \mathrm{d}x_3 \mathrm{d}y_3 = \dfrac{\xi l}{\eta}\,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}\zeta$ ergibt sich daraus die Dichte der Atome mit einer Geschwindigkeitskomponente in der x-Richtung zwischen ξ und $\xi + \mathrm{d}\xi$

$$N(\xi)\,\mathrm{d}\xi = \frac{n}{\pi^{3/2}\alpha^3}\, e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}\left(1+\frac{\zeta^2+l^2}{\eta^2}\right)} \cdot \frac{\xi^2 l}{\eta^3}\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}y_1\,\mathrm{d}\xi. \tag{5}$$

Berücksichtigt man, daß für die in der x-Richtung beobachtete Schwingungszahl ν

$$\frac{\nu-\nu_0}{\nu_0} = \frac{\xi}{c}$$

gilt, so ergibt sich mit (5) aus (2) die zu beobachtende Intensitätsverteilung

$$J(\nu)\,\mathrm{d}\nu = C\,\frac{n}{\pi^{3/2} b^{3/2}}\,(\nu-\nu_0)^2\, e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{b^2}\left(1+\frac{\zeta^2+l^2}{\eta^2}\right)} \cdot \frac{l}{\eta^3}\,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}x_1\,\mathrm{d}y_1\,\mathrm{d}\nu. \tag{6}$$

Dabei ist $\nu_0\alpha/c = b$ gesetzt. b ist der Abstand von der Linienmitte, in dem für das Gas im Ofen die Intensität der Dopplerverteilung auf $1/e$ der Maximalintensität gesunken ist. Durch Integration von (6) über die Flächen der Ofen- und der Abbildeöffnung ergibt sich die jeweils zu erwartende Intensitätsverteilung.

Die Integration läßt sich leicht ausführen, wenn Ofen und Abbildeöffnung in der x-z-Ebene übereinander liegende, der x-Richtung parallele Spalte beliebiger Länge sind. Es ist leicht einzusehen, daß die Intensitätsverteilung bei einer Vertauschung der beiden Spalte ungeändert bleibt, wenn die Mitten der beiden Spalte senkrecht übereinander liegen. In diesem Falle kann jedem der Fäden, aus denen man sich den Molekularstrahl zusammengesetzt denken kann, nach dem Vertauschen der Spalte ein in der gleichen Richtung laufender Faden zugeordnet werden. Der Beitrag, welchen jeder Faden nach (6) zur Intensitätsverteilung liefert, hängt bei festgehaltener Höhe l der Beobachtungsstelle über dem Ofenspalt nur von der Richtung des Fadens ab. Die aus der Integration hervorgehende Intensitätsverteilung bleibt also ungeändert, da beim Vertauschen der Spalte nur die Anordnung der Fäden geändert wird.

Sind s_1 und s_2 die Längen der Spalte ($s_2 \leqq s_1$), so wird, wenn $a = \mathrm{d}y$ die Breite des Ofenspaltes ist,

$$J(\nu)\,\mathrm{d}\nu = C\,\frac{n\,a}{2\pi^{3/2}}\,\frac{h}{l}\, e^{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{b}\right)^2} \cdot \left\{\frac{s_1+s_2}{2h}\, e^{-\left(\frac{2h}{(s_1+s_2)}\,\frac{(\nu-\nu_0)}{b}\right)^2} - \frac{s_1-s_2}{2h}\, e^{-\left(\frac{2h}{(s_1-s_2)}\,\frac{(\nu-\nu_0)}{b}\right)^2} + \sqrt{\pi}\,\frac{(\nu-\nu_0)}{b}\left[\Phi\left(\frac{2h}{(s_1+s_2)}\,\frac{(\nu-\nu_0)}{b}\right) - \Phi\left(\frac{2h}{(s_1-s_2)}\,\frac{(\nu-\nu_0)}{b}\right)\right]\right\}\frac{\mathrm{d}\nu}{b}. \tag{7}$$

Dabei ist

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} \, \mathrm{d}x.$$

Es läßt sich zeigen, daß bei festgehaltener Maximalintensität die Breite der Verteilung am kleinsten wird, wenn Ofen- und Abbildespalt gleich lang sind. In diesem Falle geht (7) über in

$$J(\nu) \, \mathrm{d}\nu = C \frac{n\,a}{2\,\pi^{3/2}} \frac{h}{l} e^{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{b}\right)^2} \left\{ \frac{s}{h} e^{-\left(\frac{h}{s}\frac{(\nu-\nu_0)}{b}\right)^2} + \sqrt{\pi} \frac{|\nu-\nu_0|}{b} \left[\Phi\left(\frac{h}{s} \frac{|\nu-\nu_0|}{b}\right) - 1 \right] \right\} \frac{\mathrm{d}\nu}{b}. \tag{8}$$

In der anschließenden Arbeit ist als Abbildeöffnung außer einem Spalt mit der gleichen Länge wie die des Ofenspaltes auch eine kreisförmige Öffnung mit einem gegen die Länge des Ofenspaltes kleinen Durchmesser benutzt worden. Man erhält in diesem Falle dieselbe Verteilung wie bei zwei Spalten, bei denen die Länge s_2 des kürzeren klein gegenüber der Länge s_1 des längeren Spaltes ist. Es wird dann

$$J(\nu) \, \mathrm{d}\nu = C \cdot \frac{n\,a}{2\,\pi^{3/2}} \frac{s_2}{l} e^{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{b}\right)^2 \left(1 + \left(\frac{2h}{s_1}\right)^2\right)} \frac{\mathrm{d}\nu}{b}. \tag{9}$$

Zum Vergleich sei auch noch die Dopplerverteilung angegeben, die in dem Gas im Ofen beobachtet werden würde:

$$J(\nu) \, \mathrm{d}\nu = C \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{b}\right)^2} \cdot \frac{\mathrm{d}\nu}{b}. \tag{10}$$

Ein Vergleich von (10) und (8) zeigt, daß die Verteilung im Strahl sich von der Verteilung im Gase auch durch ihre Form unterscheidet. Die Form der Verteilung (8) im Strahl ändert sich, wenn das Verhältnis der für die Ausblendung des Molekularstrahles maßgebenden Größen s und h geändert wird. Dagegen ändert die Verteilung (9) im Strahl bei Änderung von s_1/h nur ihre Breite, aber nicht die mit der Verteilung im Gas übereinstimmende Form. Wenn die Breite a des Ofenspaltes wächst, bleibt die Verteilung (8) mit sehr großer Annäherung erhalten, solange a klein gegen h ist. (8) gilt also auch für eine quadratische Ofenöffnung mit der Kantenlänge s, wenn nur s klein gegen h ist. Für runde Ofen- und Abbildeöffnungen läßt sich die Intensitätsverteilung nur durch numerische Integration berechnen. Die Durchführung an einem Beispiel ergab, daß für gleich große kreisrunde Ofen- und Abbildeöffnungen eine Verteilung auftritt,

die in der Nähe des Intensitätsmaximums merklich breiter, in den Randteilen aber etwas schmaler ist, als bei zwei gleich langen Spalten, deren Länge gleich dem Durchmesser der kreisrunden Öffnung ist.

Die ausgezogene Kurve in Fig. 1 gibt die Verteilung (8) für den in der anschließenden Arbeit benutzten Fall $h/s = 5{,}5$ wieder. Die eingezeichnete

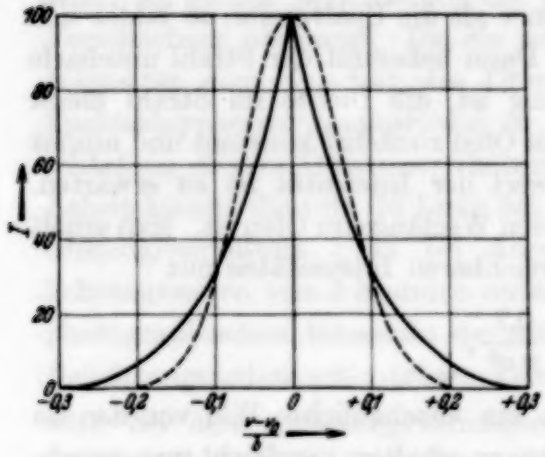


Fig. 1.

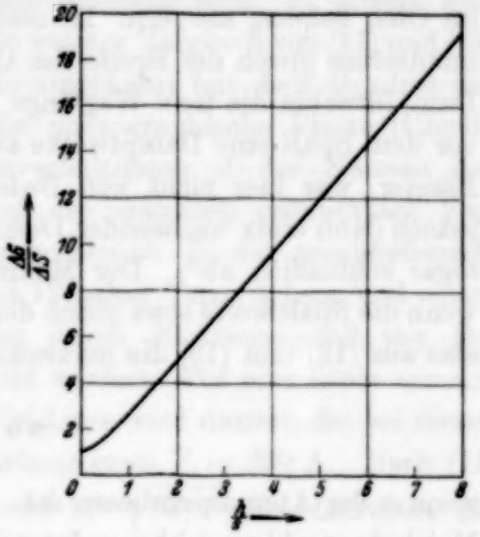


Fig. 2.

gestrichelte Kurve, die der Verteilung (9) mit $h/s_1 = 5{,}5$ entspricht, hat die Form der üblichen Dopplerverteilung im Gas.

Für die Halbweite der Verteilung (8) als Funktion von h/s läßt sich kein einfacher Ausdruck angeben. In Fig. 2 ist das Verhältnis der Halbweite Δ_G des Gases im Ofen nach (10) zur Halbweite Δ_S im Strahl nach (8) eingetragen. Für $h/s > 1$ gilt mit großer Annäherung

$$\left.\begin{aligned} \Delta_S &= 0{,}41\,\frac{s}{h}\,\Delta_G \\ &= \frac{2{,}94\cdot 10^{-7}}{\lambda}\,\frac{s}{h}\sqrt{\frac{T}{M}}\,\Delta_G\,\mathrm{cm}^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Δ_G/Δ_S ist ein Maß für die erreichte Verschärfung.

Für die Leistungsfähigkeit des Molekularstrahls als Lichtquelle ist es von entscheidender Bedeutung, welche Einbuße an Intensität mit der Verschärfung der Linien verbunden ist. Je nachdem die beobachtete Linie von dem benutzten Spektralapparat vollständig aufgelöst wird oder nicht, ist die Scheitelintensität oder die Gesamtintensität der Linie ausschlaggebend. Die Scheitelintensität wird nach (8)

$$J_m\,\mathrm{d}\nu = C\,\frac{n\,a}{2\,\pi^{3/2}}\,\frac{s}{l}\,\frac{\mathrm{d}\nu}{b}. \tag{12}$$

Für die Gesamtintensität ergibt sich durch Integration von (8) über alle Schwingungszahlen

$$E = C \frac{n a}{2\pi} \frac{h}{l} \left[\sqrt{\frac{s^2}{h^2} + 1} - 1 \right]. \tag{13}$$

Die Intensität läßt sich natürlich nicht durch Erhöhung des Dampfdruckes im Ofen beliebig steigern. Es muß die freie Weglänge des Gases im Ofen mindestens gleich der Breite des Ofenspaltes sein. Wird bei Erhöhung des Dampfdruckes die freie Weglänge kleiner als die Spaltbreite, so bildet sich vor dem Spalt eine Dampfwolke aus. Dann bekommt der Strahl unscharfe Ränder, was hier nicht von Bedeutung ist, die Dichte im Strahl bleibt jedoch dann trotz wachsender Dichte im Ofen zunächst konstant und nimmt sogar schließlich ab[1]). Der Maximalwert der Intensität ist zu erwarten, wenn die Spaltbreite etwa gleich der freien Weglänge im Ofen ist. Man erhält also aus (12) und (13) die maximal erreichbaren Intensitäten mit

$$n a = \frac{0{,}7}{\pi \sigma^2},$$

wenn σ der Atomdurchmesser ist. Um ein anschauliches Bild von den im Molekularstrahl erreichbaren Intensitäten zu erhalten, vergleicht man zweckmäßig die Intensitäten nach (12) und (13) im Strahl mit den Intensitäten, die nach (10) bei gleicher Stärke der Anregung im Gase bei bestimmter Dichte und Schichtlänge auftreten. Der Druck des Vergleichsgases bei 0° C und bei einer Schichtlänge von 1 cm, bei dem die Scheitelintensität im Strahl gleich der Scheitelintensität im Gase wird, ergibt sich mit $\sigma = 3 \cdot 10^{-8}$ cm zu

$$p_m = 1{,}07 \frac{s}{l} \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}. \tag{14}$$

Der entsprechende Druck, bei dem die Gesamtintensitäten gleich sind, wird

$$p = 1{,}07 \frac{h}{l} \left[\sqrt{\frac{s^2}{h^2} + 1} - 1 \right] \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}. \tag{15}$$

Danach wird z. B. mit $s = 1$ cm, $h = 4$ cm und $l = 5$ cm, also unter Bedingungen, die den in der anschließenden Arbeit benutzten ähnlich sind, die Gesamtintensität ebenso groß wie beim Gase von $3 \cdot 10^{-5}$ mm Hg bei 1 cm Schichtlänge und bei gleicher Anregung, dagegen die Scheitelintensität wie beim Gase von $2 \cdot 10^{-4}$ mm Hg. Dabei ist die Linie nach (11) rund zehnmal schärfer als im Gase.

---

[1]) F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 755, 1926; M. Kratzenstein, ebenda **93**, 289, 1935.

Welche Verschärfung der Linie praktisch noch benutzt werden kann und welches Auflösungsvermögen infolgedessen voll ausgenutzt werden kann, hängt natürlich ab von der photographischen Intensität der zu untersuchenden Linie und der Lichtstärke des Spektralapparates. Will man das Auflösungsvermögen voll ausnutzen, so darf die Halbweite der Linie höchstens gleich der Halbweite der Apparateverteilung sein. In diesem Fall wird die Gesamtintensität beobachtet, die wie der Vergleich von (15) und (11) zeigt, bei großer Verschärfung der Linie umgekehrt mit dem Quadrat der Verschärfung abnimmt. Da die auf die photographische Platte fallende Intensität dem Quadrat des Öffnungsverhältnisses A der Kamera des Spektralapparates proportional ist, wird die praktisch ausnutzbare Verschärfung diesem Öffnungsverhältnis proportional. In der anschließenden Arbeit konnte die rote Cd-Linie bei rund 13facher Verschärfung und einem Öffnungsverhältnis 1 : 17 bei Anregung durch Elektronenstoß mit Belichtungszeiten von 3 Stunden untersucht werden. Für eine Linie von der photographischen Intensität der roten Cd-Linie wird danach die bei diesen Belichtungszeiten ausnutzbare Verschärfung etwa $V = 200$ A. Nach (11) wird bei dem Auflösungsvermögen $3 \cdot 10^8 A \cdot \sqrt{M/T}$ die Halbweite der Apparateverteilung gleich der Halbweite der verschärften Linie. Dieses Auflösungsvermögen ist also das größte, das für eine Linie von der photographischen Intensität der roten Cd-Linie unter den Anregungsbedingungen und bei den Belichtungszeiten der anschließenden Arbeit ausgenutzt werden kann.

Bei der praktischen Durchführung der Versuche muß der zum Leuchten angeregte Molekularstrahl auf den Spalt des Spektralapparates abgebildet werden. Dabei müssen notwendig auch Beobachtungsrichtungen benutzt werden, die entgegen den bei der Berechnung der Intensitätsverteilung gemachten Voraussetzungen gegen die Strahl-(z-)Richtung und die Längs-(x-)Richtung von Ofen- und Abbildespalt geneigt sind. Die Verteilung, die bei Benutzung einer solchen Beobachtungsrichtung auftritt, und erst recht die daraus durch Integration zu berechnende Verteilung, die bei Abbildung mit einem Büschel endlicher Öffnung auftritt, lassen sich nur durch graphische Integration berechnen. Auf diesem Wege wurde sichergestellt, daß unter den in der anschließenden Arbeit vorliegenden Bedingungen keine merklichen Abweichungen von den nach (8) und (9) berechneten Verteilungen hervorgerufen werden. Eine ungefähre Abschätzung der zu erwartenden Abweichungen ist auf folgendem Wege möglich. Die Drehung der Beobachtungsrichtung um die Molekularstrahlrichtung gegen die Rich-

tung der Spalte ist offenbar belanglos, solange der Winkel klein gegenüber dem Verhältnis von Breite zu Länge des Abbildespaltes ist. Da die Spaltbreite, wie oben (S. 278) erwähnt, ohne Einfluß auf die Verteilung ist, ist es immer ohne Schwierigkeiten möglich, den Einfluß dieser Drehung unmerklich zu machen, indem man die Breite des Ofenspaltes genügend groß wählt. Eine Neigung der Beobachtungsrichtung gegen die zur Strahlrichtung senkrechte Richtung hat eine Verschiebung des Intensitätsmaximums und eine unsymmetrische Verbreiterung der Verteilung zur Folge. Bei kleinem Neigungswinkel kann die dann auftretende Verteilung näherungsweise durch die Verteilung ersetzt werden, die man erhält, wenn bei Beobachtung senkrecht zur z-Richtung die Verbindungslinie der Mitten von Ofen- und Abbildespalt nicht der z-Richtung parallel ist, sondern um den Neigungswinkel von ihr abweicht. Diese Verteilung läßt sich ohne Schwierigkeiten berechnen. Die Verbreiterung bleibt danach unmerklich, solange der Neigungswinkel klein gegen das Verhältnis von Spaltlänge zu Spaltabstand ist, auch wenn die Verschiebung des Maximums der Verteilung schon merklich ist. Die Beobachtung mit einem geöffneten Büschel ruft sicher dann keine merkliche Abweichung hervor, wenn die Verschiebung des Maximums zwischen der am stärksten und der am schwächsten gegen die z-Richtung geneigten Richtung des Büschels klein ist gegenüber der Halbweite der Verteilung. Durch verkleinerte Abbildung des Molekularstrahles auf den Spektrographenspalt läßt sich auch bei großem Öffnungsverhältnis des Kollimators erreichen, daß die Öffnung des Büschels keine Verbreiterung der beobachteten Verteilung hervorruft.

Die Benutzung des Molekularstrahles dürfte nicht nur für die Erzeugung scharfer Linien, sondern auch für die Untersuchung der Anregungsfunktion Vorteile gegenüber Messungen im Gas bieten, weil im Molekularstrahl alle Sekundärprozesse, wie z. B. Wiedervereinigungsleuchten und Anregung durch Ionenstoß, soweit als möglich ausgeschaltet sind. Da für diesen Verwendungszweck die Verschärfung der Linie nebensächlich ist, braucht dabei die Spaltlänge nicht klein gegenüber dem Abstand von Ofen- und Abbildespalt zu sein. Die erreichbaren Gesamtintensitäten dürften nach (15) dann leicht ebenso groß gemacht werden können, wie beim Gase von etwa 10^{-3} mm Hg bei 1 cm Schichtlänge und bei gleicher Anregung. Das entspricht Bedingungen, die bei den bisherigen Messungen von Anregungsfunktionen im Gase benutzt worden sind. Die in der anschließenden Arbeit benutzte Apparatur war für Untersuchungen mit geringer Verschärfung und großer Intensität nicht geeignet. Einige Probeaufnahmen des Cd-Spektrums mit einem kleinen Quarzspektrographen

ergaben, daß die Intensitäten jedenfalls die erwartete Größenordnung haben. Diese Aufnahmen zeigen Abweichungen der Relativintensitäten der Linien gegenüber den von Larché[1]) gemessenen in dem Sinne, daß bei Voltgeschwindigkeiten zwischen 100 und 200 Volt die Singulettlinien gegenüber den Triplettlinien verstärkt sind. Diese qualitative Feststellung, die noch der Bestätigung durch quantitative Messungen am Molekularstrahl bedarf, ist vielleicht im Zusammenhang damit nicht ohne Bedeutung, daß die theoretische Berechnung der Anregungsfunktionen[2]) bei großen Elektronengeschwindigkeiten für Triplettlinien einen rascheren Abfall der Intensität mit wachsender Elektronengeschwindigkeit ergibt als für Singulettlinien, während die Messungen von Larché das entgegengesetzte Verhalten zeigen.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

---

[1]) K. Larché, ZS. f. Phys. **67**, 440, 1931. — [2]) N.-F. Mott u. H. S. W. Massey, The Theory of Atomic Collisions, Oxford 1933, S. 197, dort weitere Literaturangaben.

Die Intensitätsverteilung der roten Cd-Linie im Molekularstrahl bei Anregung durch Elektronenstoß.

Von **R. Minkowski** und **H. Bruck** in Hamburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1935.)

Die Intensitätsverteilung der roten Cd-Linie im Molekularstrahl bei Anregung durch Elektronenstoß wird in Abhängigkeit von der Ausblendung des Molekularstrahls untersucht. Die Messungen führen zur Bestimmung der wahren, vom Doppler-Effekt befreiten Intensitätsverteilung der Linie. Die Linie besteht aus mehreren, wegen der großen natürlichen Breite nicht auflösbaren Komponenten in einem Bereich von $2 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}. Eine Diskussion der Intensitätsverteilung ergibt, daß für die Struktur der Linie vermutlich die Isotopenverschiebung wesentlich ist mit einem Abstand zwischen den Linien zweier benachbarter gerader Isotope von $5\,(\pm 2) \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}.

1. Einleitung.

Das Ziel dieser Untersuchungen war, die Intensitätsverteilung einer Spektrallinie im Molekularstrahl bei Anregung durch Elektronenstoß zu messen und mit der berechneten Intensitätsverteilung[1]) zu vergleichen. Die Messungen wurden an der roten Cd-Linie durchgeführt, weil die vorliegenden Untersuchungen über ihre Struktur dafür sprachen, daß die Hyperfeinstruktur dieser Linie so eng sei, daß sie sich nicht störend bemerkbar machen würde. Selbst wenn diese Annahme nicht zutreffend war, wie es nach den hier mitgeteilten Messungen der Fall ist, konnte erwartet werden, Aussagen über die Struktur der Linie zu erhalten, die mit Rücksicht darauf nicht ohne Interesse sind, daß die rote Cd-Linie das primäre Wellenlängennormal ist.

2. Versuchsanordnung und Meßmethoden.

a) Der Molekularstrahlapparat. Die Anordnung zur Erzeugung des Molekularstrahles war an dem abnehmbaren Deckel eines zylindrischen Messinggefäßes von 30 cm Höhe und 18 cm Durchmesser angebracht. Die Elektroden, welche zur Beschießung des Molekularstrahles mit Elektronen benutzt wurden, wurden durch Schliffe an der Seitenwand des Gefäßes eingeführt. An der vorderen und hinteren Durchstoßstelle der zur Strahlrichtung und zur Stoßrichtung senkrechten Beobachtungsrichtung durch die Wand des Gefäßes war je ein Beobachtungsfenster auf einen nach außen etwas herausragenden Stutzen aufgekittet. Fig. 1 zeigt den Deckel mit den wesentlichen Teilen der Anordnung.

---

[1]) R. Minkowski u. H. Bruck, ZS. f. Phys. **95**, 274, 1935 (im folgenden zitiert als I).

An einem in den Schliff 1 eingelöteten Rohr R_1, in dessen Innerem die elektrischen Leitungen für den Ofen eingekittet waren, wurde der Ofen durch einen Träger T aus Konstantan gehalten. Der Ofen war zur Justierung nach Höhe und Seite verstellbar und um seine vertikale Achse drehbar. Er bestand aus einem vertikal stehenden Kupferröhrchen O, auf dessen oberes Drittel eine Heizwicklung H aus Chromnickeldraht mit Isolierung durch Glasperlen angebracht war. Zur Herabsetzung der Strahlungsverluste war der Ofen von den zwei gestrichelt eingezeichneten konzentrischen Metallzylindern Z umgeben[1]). Auf der oberen Fläche des Ofens war der 1 cm lange Austrittsspalt S_1 angebracht. Die Breite des Ofenspaltes war verstellbar; im allgemeinen wurde eine Breite von 0,2 mm benutzt. Die Temperatur des Ofens wurde mit einem angelöteten Kupfer-Konstantan-Thermoelement mit einer Genauigkeit von $\pm 10^0$ C gemessen. Größere Genauigkeit war wegen der schwachen Abhängigkeit des Doppler-Effektes von der Temperatur nicht erforderlich. An einem in den Schliff 2 eingelöteten gezogenen Neusilberrohr R_2 waren über dem Ofen zwei konzentrische, waagerecht liegende runde Kupferscheiben P_1 und P_2 in einem vertikalen Abstand von 5 cm voneinander angebracht. In die untere Scheibe waren die Abbildungsspalte eingearbeitet. Auf diesem Wege war es möglich, den Abbildespalt S_2 durch Drehen des Schliffes 2 ohne Öffnen des Apparates aus-

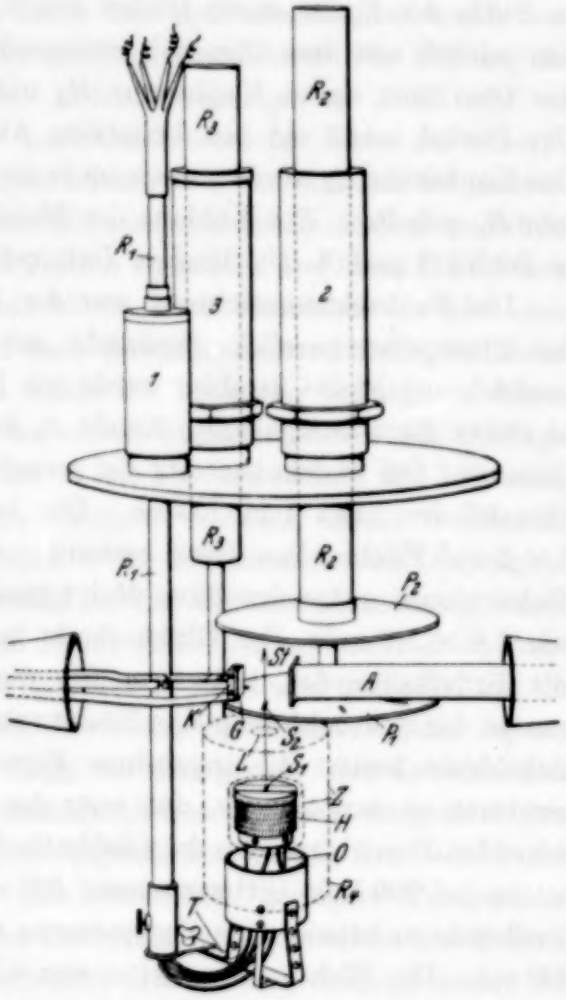


Fig. 1.

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* In der Figur ist versehentlich nur eines dieser Schutzrohre eingezeichnet.

zuwechseln, sobald der Abbildespalt durch Kondensation des verdampften Metalls zugewachsen war. An der oberen Scheibe kondensierten die Atome aus dem Strahl. Die meisten Versuche wurden mit Abbildespalten von 1 cm Länge und 0,2 cm Breite ausgeführt. Um bequem mit einem größeren Öffnungswinkel des Strahles arbeiten zu können, wurden bei einem Versuch an Stelle der Spalte runde Löcher von 0,2 cm Durchmesser benutzt. Um den seitlich aus dem Ofenspalt strömenden Dampf zu kondensieren, war der Ofen von einem Kupferrohr R_4 mit eingelötetem Deckel umgeben, Der Deckel besaß ein den benutzten Abbildespalt freigebendes Loch L. Das Kupferrohr R_4 wurde von einem in dem Schliff 3 eingelöteten Neusilberrohr R_3 gehalten. Zur Kühlung der Metallteile wurden die Neusilberrohre in Schliff 2 und 3 mit flüssiger Luft gefüllt.

Die Beobachtungsrichtung war der Längsrichtung des Abbilde- und des Ofenspaltes parallel. Senkrecht zur Beobachtungsrichtung und zur Laufrichtung St des Strahles wurde mit Elektronen beschossen. In Fig. 1 ist rechts die wassergekühlte Anode A, links die Glühkathode K mit dem Gitter G. Der Molekularstrahl lief zwischen Gitter und Anode, die einen Abstand von etwa 1 cm hatten. Die Anode war ein Kupferblech von 2×2 cm^2 Fläche. Das Gitter bestand aus einem weitmaschigen, auf einem Nickelrahmen aufgeschweißten Molybdändrahtnetz mit einer freien Fläche von $1{,}6 \times 1{,}6$ cm^2. Die Glühkathode bestand aus einem 15 cm langen, mit Erdalkalioxyden bedeckten Chromnickeldraht von 0,4 mm Durchmesser, der zickzackförmig eine Fläche von $1{,}3 \times 1{,}3$ cm^2 bedeckte. Chromnickeldraht besitzt die angenehme Eigenschaft, auch bei höheren Temperaturen so starr zu sein, daß trotz der großen Länge des Drahtes keine störenden Durchbiegungen der Glühkathode auftraten. Die Gesamtemission betrug bei 200 Volt Gitterspannung 500 mA. Der zur Anregung benutzte Anodenstrom betrug ohne Zugspannung zwischen Gitter und Anode etwa 200 mA. Die Elektronenemission war über die Fläche der Glühkathode hinweg nicht ganz konstant, so daß die Lichtemission des Molekularstrahles schwach von der Höhe über dem Abbildespalt abhing. Bei der benutzten Stromstärke ist die Raumladung zwischen Gitter und Anode bereits merklich, so daß genaue Angaben über die Elektronengeschwindigkeit nicht möglich sind, mit der die Anregung erfolgte. Der Druck im Apparat, der von einer Diffusionspumpe mit einer Sauggeschwindigkeit von 20 Liter/sec evakuiert wurde, konnte bis herab zu 10^{-4} mm Hg mit einem kleinen am Apparat angebrachten Mc Leod-Manometer gemessen werden. Bei kleineren Drucken konnte der Druck aus dem Aussehen der Leuchterscheinung des Restgases zwischen Gitter und Anode geschätzt werden, das aus Vorversuchen

mit einem größeren Mc Leod-Manometer bekannt war. Während der Versuche betrug danach der Druck im Apparat weniger als 10^{-6} mm Hg.

b) Der Spektralapparat. Zur spektralen Zerlegung wurde ein Fabry-Perot-Interferometer mit Vorzerlegung durch ein Prisma benutzt. Die Kamerabrennweite betrug 50 cm. Die etwa 15 mm über dem Abbildespalt liegende Mitte des leuchtenden Teiles des Molekularstrahles wurde verkleinert auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Die Öffnung des Strahlenbündels auf der Seite des Molekularstrahles war 1 : 23 und war damit genügend klein, um die Intensitätsverteilung nicht zu stören[1]).

Die benutzten Interferenzplatten hatten 8 cm Durchmesser bei einer benutzten Fläche von 4 cm Durchmesser. Sie wurden durch Kathodenzerstäubung versilbert. Die Abstandstücke der Platten bestanden aus Invar (Indilatans-Extra von Krupp). Für Abstände bis zu 3 cm bestanden die Abstandsstücke aus drei an der Innenwand eines Messingzylinders befestigten Invarstäben. Für den Abstand 11 cm wurde ein Invarrohr benutzt, in dessen obere und untere Endfläche je drei etwas herausragende ebene Auflageflächen hineingearbeitet waren. Bei 11 cm Abstand konnte die Justierung gerade noch mit der gelben Kryptonlinie 5871 Å aus einem Geißlerrohr bei Zimmertemperatur in der üblichen Weise mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden. Im Gegensatz zu der üblichen Anordnung wurde die Feinjustierung nicht durch den Druck einer Schraube oder einer Feder vorgenommen. Vielmehr wurden die Platten horizontal gelagert, um die Feinjustierung durch Belasten mit Gewichten auszuführen. Dazu lag auf dem Rand der oberen Platte ein Ring, auf dem gerade über den drei Auflagepunkten der Platten je ein Messingstäbchen senkrecht aufgelötet war, auf das kleine gelochte Bleigewichte aufgeschoben werden konnten. Durch diese Art der Anordnung wird eine wesentlich geringere Temperaturempfindlichkeit erreicht, als bei der Benutzung von Schrauben und Federn. Das Invarrohr für 11 cm Plattenabstand drückte sich vermöge seines Gewichtes von 1,5 kg langsam — in 30 Stunden etwa um eine halbe Wellenlänge — in die untere Platte ein. Es wurde deshalb durch einen als Gegengewicht über drei Rollen aufgehängten konzentrischen Messingring entlastet.

Bei 11 cm Abstand mußte auf Konstanz des Luftdruckes geachtet werden, da wegen der Dichteabhängigkeit des Brechungsquotienten der Luft eine Änderung des Barometerstandes um 1 mm eine Verschiebung der Interferenzen um $^1/_7$ ihres Abstandes hervorruft. Die Versuche wurden

---

[1]) Siehe unten S. 295.

in einem Kellerraum mit künstlicher Ventilation durchgeführt. Durch An- und Abstellen der Ab- und Zuluftventilatoren konnten Schwankungen des Barometerstandes bis zu $\pm$ 0,4 mm ausgeglichen werden. Auf diese Weise wurde bei den Versuchen der Luftdruck auf $\pm$ 0,05 mm konstant gehalten. Die Temperatur war auf $\pm$ 0,05° C konstant.

Die Apparateverteilung des Interferometers wurde aus Messungen mit der roten Cd-Linie bei sehr kleinen Plattenabständen (0,5 und 0,15 cm) bestimmt. Die dabei gemessenen Werte der Halbweite waren stets groß gegen die mit großen Plattenabständen gemessenen wahren Halbweiten der zur Messung der Apparateverteilung benutzten Linien. Aus diesen bei kleinen Plattenabständen gemessenen Halbweiten wurden deshalb die Halbweiten der Apparateverteilung unter Zuhilfenahme der von van Cittert und Burger[1]) angegebenen Korrekturen berechnet, die im vorliegenden Falle belanglos klein waren. Die kleinste mit dem 11 cm Etalon benutzte Apparatehalbweite entsprach einem wirksamen Reflexionsvermögen der Versilberung von 81,3%, entsprechend einem Auflösungsvermögen von $5{,}1 \cdot 10^6$ bei 11 cm Plattenabstand.

c) Die Auswertung der Aufnahmen. Zu allen Aufnahmen wurden Agfa-Superpan-Platten benutzt. Bei Entwicklung mit Rodinal 1 : 20, 6 Minuten, ergaben sich Schleierschwärzungen zwischen 0,01 und 0,02 abs. Die Intensitätsmarken zur photometrischen Auswertung wurden unmittelbar an die Aufnahme anschließend mit derselben Belichtungszeit auf dieselbe Platte gedruckt, zum Teil mit Hilfe eines rotierenden Sektors, zum Teil mit einem Zeissschen Stufenkondensor nach Hansen. Die auf beiden Wegen erhaltenen Schwärzungskurven stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Die Intensitätsmarken wurden mit den Neonlinien 6402 und 6506 Å gewonnen, welche die rote Cd-Linie einschließen und übereinstimmende Schwärzungskurven ergaben.

Die Platten wurden mit der 40fachen Übersetzung des Koch-Gooss-schen registrierenden Mikrophotometers photometriert. Bei der Durchmessung der kreisförmigen Interferenzen überdeckt der gerade Spalt des Photometers stets einen kleinen Wellenlängenbereich, dessen Ausdehnung mit abnehmender Länge des Photometerspaltes abnimmt. Bei 11 cm Abstand der Interferenzplatten wird der Durchmesser der mit einer Brennweite von 50 cm aufgenommenen Interferenzen so klein, daß eine zur Mittelung über die Kornschwankungen ausreichende Länge des Spaltes bereits gleichzeitig einen verhältnismäßig großen Wellenlängenbereich überdeckt. Deshalb

[1]) H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **44**, 58, 1927.

wurde zur Auswertung dieser Aufnahmen auch ein Spalt benutzt, der so gekrümmt war, daß wenigstens für das erste Maximum die durch Spaltlänge und Spaltbreite entstehenden Fehler das Auflösungsvermögen noch nicht merklich herabsetzten.

3. Ergebnisse.

Von den erhaltenen Aufnahmen mußten einige von der Auswertung ausgeschlossen werden, bei denen während der verhältnismäßig langen Belichtungszeiten Dejustierungen eingetreten waren. In Tabelle 1 sind für sämtliche zur Auswertung geeigneten Aufnahmen eingetragen die elektrischen Betriebsdaten, die Belichtungszeit und der Schwärzungsbereich für die Interferenzmaxima, deren Intensität auf derselben Aufnahme etwas variierte (siehe oben S. 287). Am Schluß dieser Tabelle sind Angaben für zwei Versuche (Nr. 6 und 7) eingetragen, die nicht mit dem Molekularstrahl, sondern im Cd-Dampf ausgeführt sind. Der Dampf wurde in einem hochevakuierten Glasrohr, das etwas Cd enthielt und in einem elektrischen Ofen geheizt wurde, durch eine Entladung zwischen einer Glühkathode und einer Anode zum Leuchten angeregt. Die Temperatur wurde dabei durch ein an das Rohr anliegendes Thermoelement gemessen.

In den Spalten 2 bis 4 der Tabelle 2 sind für die verschiedenen Versuche die Längen s_1 vom Ofen- und s_2 vom Abbildespalt, sowie der Abstand h der beiden Spalte angegeben. In Spalte 5 ist der benutzte Abstand der Interferometerplatten und in Spalte 6 die zugehörige Halbweite der Apparateverteilung eingetragen, die mit der jeweils benutzten Versilberung gemessen worden war. In Spalte 9 sind die gemessenen Werte der Halbweite der roten Cd-Linie angeführt. Als Halbweite wird hier und im folgenden stets die ganze Breite der Verteilung bei der Hälfte der Maximalintensität bezeichnet. Da nicht nur die Breite, sondern auch die Form einer im Molekularstrahl erzeugten Linie von der Ausblendung des Molekularstrahles abhängt, ergeben die Halbweiten nur ein unvollständiges Bild der Veränderung der Linie. Sie können aber zunächst zu einer vorläufigen Diskussion der Ergebnisse benutzt werden, die weiter unten durch die Betrachtung der gesamten Intensitätsverteilungen ergänzt werden wird, ohne daß sich eine Änderung der gezogenen Schlüsse ergibt.

In Spalte 7 sind die Halbweiten der Verteilung angegeben, welche für eine streng monochromatische Linie bei der benutzten Ausblendung des Molekularstrahles berechnet wurden[1]). Bei den Versuchen Nr. 1 bis 4

[1]) Siehe I.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Spannung Gitter/Kathode Volt	Spannung Anode/Kathode Volt	Anodenstrom Amp.	Belichtungszeit	Maximale Schwärzung über Schleier $s - s_0$	Schleierschwärzung s_0
1	+ 220	+ 130	0,17	3 Std.	0,287—0,290	0,013
2	220	120	0,17	2 „	0,412—0,508	0,010
3	40	50	0,03	1,5 „	0,745—0,783	0,045
4	180	445	0,19	1,5 „	0,985—1,105	0,045
5	200	220	0,18	1 „	0,968—1,263	0,093
6	—	—	—	20 Min.	0,630—0,750	0,020
7	—	—	—	2 „	0,695	0,020

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Versuch Nr.	Länge in cm				Halbweite in 10^{-2} cm^{-1}				
	Ofenspalt s_1	Abbildespalt s_2	Spaltabstand h	Etalon-Plattenabstand	Apparateverteilung	Dopplerverteilung	Apparate + Dopplerverteilung	beobachtet	berechnet
1	1	1	5,5	11	0,300	0,205	0,500	1,64 ± 0,1	(1,64)
2	1	1	3	11	0,300	0,375	0,63	1,84	1,8
3	1	1	3	11	0,455	0,375	0,75	1,89	—
4	1	1	3	11	0,455	0,375	0,75	1,94	—
5	1	0,2	1	3	1,67	1,20	2,30	3,24	3,24
6		Dampf		3	0,90	2,65	3,16	3,67 ± 0,2	3,83
7		Dampf		3	0,90	2,65	3,16	3,60	3,83

waren Ofen- und Abbildespalt gleich lang. Die Intensitätsverteilung wird dann gegeben durch

$$J(\nu)\,\mathrm{d}\nu = C\cdot\frac{n\cdot a}{2\pi^{3/2}}\,\frac{h}{l}\,e^{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{b}\right)^2}\left\{\frac{s}{h}\,e^{-\left(\frac{h(\nu-\nu_0)}{s\,b}\right)^2}+\frac{|\nu-\nu_0|}{b}\sqrt{\pi}\left[\Phi\left(\frac{h}{s}\,\frac{|\nu-\nu_0|}{b}\right)-1\right]\right\}\frac{\mathrm{d}\nu}{b}. \qquad (1)$$

Dabei ist

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-x^2}\,\mathrm{d}x.$$

Ferner ist C eine von der Stärke der Anregung und der Übergangswahrscheinlichkeit der Linie abhängige Konstante, n die Dichte der Atome im Ofen, a die Breite, s die Länge und h der Abstand der Spalte, l die Höhe der Beobachtungsstelle über dem Ofenspalt, die hier stets um 1,5 cm größer war als h. $b = \frac{\nu_0}{c}\sqrt{\frac{2RT}{M}}$ ist der Abstand von der Linienmitte, in dem die Intensität einer im Gase von der Temperatur T des Ofens erzeugten Linie auf $1/e$ abgesunken ist; dabei ist M das Atomgewicht, R die Gaskonstante. Bei Versuch Nr. 5 war die Länge s_2 des Abbildespaltes klein gegenüber der Länge s_1 des Ofenspaltes. Die Intensitätsverteilung wird in diesem Falle

$$J(\nu)\,\mathrm{d}\nu = C\,\frac{n\,a}{2\pi^{3/2}}\,\frac{s_2}{l}\,e^{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{b}\right)^2}\left(1+\left(\frac{2h}{s_1}\right)^2\right)\frac{\mathrm{d}\nu}{b}. \qquad (2)$$

Versuch Nr. 6 und 7 sind im Cd-Dampf ausgeführt. In diesem Falle gilt die bekannte Doppler-Verteilung für ein Gas

$$J(\nu)\,\mathrm{d}\nu = C\,\frac{n}{\pi^{1/2}}\,e^{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{b}\right)^2}\frac{\mathrm{d}\nu}{b}. \qquad (3)$$

In Spalte 8 der Tabelle 2 sind die Halbweiten der Verteilungen angegeben, welche sich durch Überlagerung der in Spalte 6 angegebenen gemessenen Apparateverteilung über die nach 1, 2 oder 3 berechnete Intensitätsverteilung einer monochromatischen Linie ergeben. Die Überlagerung wurde mit graphischer Integration durchgeführt. Die in Spalte 8 angegebenen Halbweiten stellen also die Werte dar, welche gemessen werden müßten, wenn die rote Cd-Linie eine einfache Linie wäre und wenn die Intensitätsverteilung einer monochromatischen Linie mit den berechneten Intensitätsverteilungen übereinstimmen würde. Der Vergleich der berech-

neten Werte in Spalte 8 und der gemessenen Werte in Spalte 9 zeigt, daß die gemessenen Werte stets größer sind als die berechneten. Mit abnehmender berechneter Breite wird auch die gemessene Halbweite kleiner, aber in abnehmendem Maße, je kleiner die berechnete Breite ist. Das legt die Vermutung nahe, daß der Unterschied zwischen den berechneten und den gemessenen Breiten im wesentlichen, wenn nicht ganz, darauf zurückzuführen ist, daß in den gemessenen Verteilungen eine Hyperfeinstruktur der roten Cd-Linie zum Ausdruck kommt.

In diesem Falle ist zu erwarten, daß die in Tabelle 2 unter Nr. 1 eingetragene Messung, bei der die gemessene Halbweite über dreimal so groß wie die in Spalte 8 angegebene ist, mit großer Annäherung die wahre, vom Doppler-Effekt befreite Verteilung ergeben hat. Es muß dann möglich sein, mit Hilfe graphischer Integration aus der Verteilung Nr. 1 die unter anderen Bedingungen beobachteten Intensitätsverteilungen durch Überlagerung der Apparateverteilung und der zugehörigen Doppler-Verteilung in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messungen zu berechnen. Das ist ohne weiteres möglich in den Fällen, in denen wie bei Nr. 5 und 6 die Halbweite der Apparateverteilung und der Doppler-Verteilung wesentlich größer ist als bei der Messung der wahren Verteilung Nr. 1. Die Berechnung der Verteilung Nr. 2, bei der dies nicht der Fall ist, wird dadurch ermöglicht, daß sie mit der gleichen Apparateverteilung wie Nr. 1 gemessen wurde, so daß nur noch der Doppler-Effekt überlagert zu werden braucht. Die Halbweiten der auf diesem Wege berechneten Verteilungen sind in Spalte 10 der Tabelle 2 eingetragen. Sie stimmen vollkommen mit den gemessenen Werten überein. Michelson[1]) hat im Cd-Dampf bei 280° C die Halbweite der Linie zu $3{,}2 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bestimmt. Auch dieser Wert stimmt gut mit dem entsprechenden aus der Verteilung Nr. 1 berechneten Wert $3{,}3 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}$ überein. Burger und van Cittert[2]) haben den wesentlich kleineren Wert $2{,}75 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ für die Halbweite im Dampf bei 300° C aus Messungen errechnet, bei denen die Apparatebreite ebenso groß oder größer als die wahre Breite der Linie war. Diese Messungen sind zur genauen Bestimmung der wahren Linienbreite wenig geeignet, so daß auf den Unterschied kein Gewicht zu legen sein dürfte. Daß die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung nicht nur auf die Halbweite beschränkt ist, zeigen die Fig. 2 bis 4. In Fig. 2 ist die Verteilung Nr. 1 wiedergegeben, die vermutlich nahe mit der wahren Verteilung übereinstimmt. Die eingetragenen Meßpunkte sind das Ergebnis der Ausmessung des innersten Interferenz-

[1]) A. A. Michelson, Phil. Mag. **34**, 280, 1892. — [2]) H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **44**, 58, 1927.

ringes auf beiden Seiten des Ringzentrums. Die weiter außen gelegenen Interferenzen wurden von der Auswertung ausgeschlossen, weil hier die endliche Größe des Photometerspaltes anfängt, einen merklichen Fehler hervorzurufen. In den Randteilen der Linie wird die Überlagerung benachbarter Ordnungen bereits merklich. Hier kann die Intensitätsverteilung deshalb nur mit verhältnismäßig großer Unsicherheit bestimmt werden. Die ausgezogene Kurve in Fig. 2 gibt den vermutlichen Verlauf der Verteilung in den Randteilen nach Befreiung von dem Einfluß der Überlagerung benachbarter Ordnungen wieder, der bei der graphischen Integration als wahre Verteilung zugrunde gelegt wurde. Die punktierten Kurven zeigen die dabei auftretenden Fehlergrenzen, welche eine Unsicherheit in den berechneten Halbweiten von maximal $\pm 5\%$ ergeben. Fig. 3 und 4 geben die Meßpunkte der Verteilungen Nr. 5 und 6. Die eingezeichneten Kurven sind die berechneten Verteilungen, die mit den Messungen vollkommen übereinstimmen.

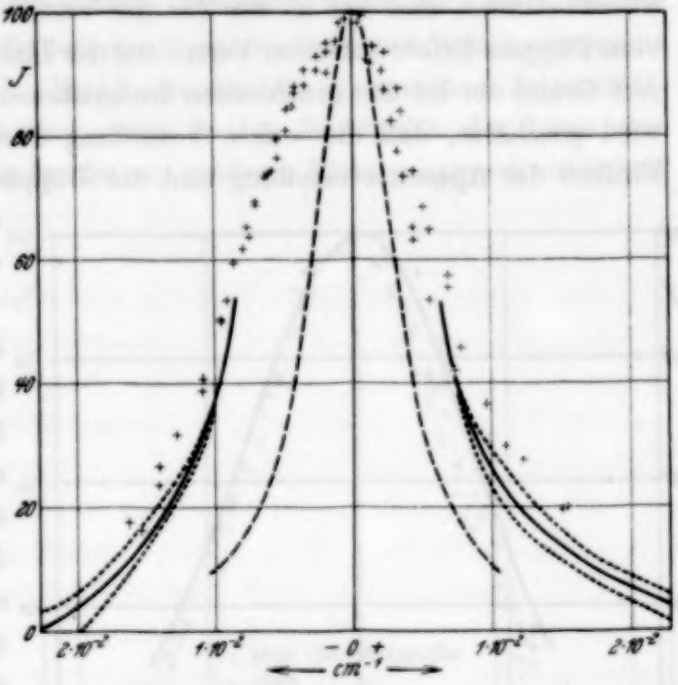


Fig. 2.

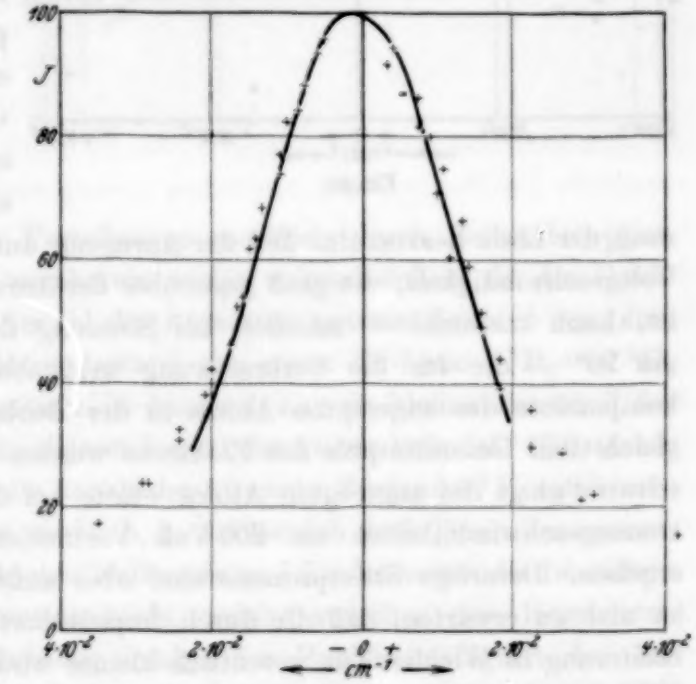


Fig. 3.

Danach erscheint der Schluß berechtigt, daß die Intensitätsverteilung einer im Molekularstrahl erzeugten Linie mit der berechneten Verteilung übereinstimmt, und daß in der Tat die Verteilung Nr. 1 von der wahren, vom Doppler-Effekt befreiten Verteilung der Linie nur noch wenig abweicht. Auf Grund der bei den graphischen Integrationen gewonnenen Erfahrungen wird geschätzt, daß die wahre Verteilung durch völlige Befreiung vom Einfluß der Apparateverteilung und des Doppler-Effektes höchstens noch um 10% schmaler werden würde.

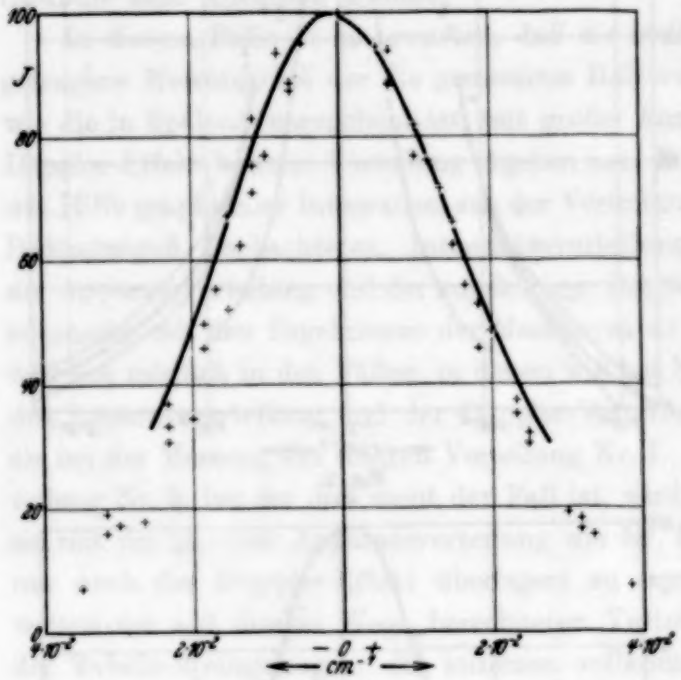


Fig. 4.

Vor einer Diskussion des möglichen Zusammenhangs zwischen der gefundenen Verteilung und einer Hyperfeinstruktur soll noch gezeigt werden, daß einige zunächst noch nicht erwähnte Fehlerquellen keinen Einfluß auf die gefundenen Verteilungen haben. Es wäre prinzipiell möglich, daß eine Impulsübertragung vom anregenden Elektron auf das angeregte Atom eine merkliche Verbreiterung der Linie hervorruft. Bei der Anregung durch Elektronen mit einer Voltgeschwindigkeit, die groß gegenüber der Anregungsspannung der Linie ist, kann maximal — nämlich bei Streuung des anregenden Elektrons um 90° — die für die Verbreiterung maßgebende zusätzliche Impulskomponente des angeregten Atoms in der Beobachtungsrichtung nahezu gleich dem Gesamtimpuls des Elektrons werden. Die dabei erzeugte Geschwindigkeit des angeregten Atoms würde bei den hier benutzten Elektronengeschwindigkeiten um 200 Volt Verbreiterungen um $7 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} ergeben. Derartige Streuprozesse sind aber außerordentlich selten[1]). Es ist also zu erwarten, daß die durch Impulsübertragung auftretende Verbreiterung in Wirklichkeit wesentlich kleiner wird. Zur Prüfung, ob dieser Effekt eine merkliche Rolle spielt, wurden die Aufnahmen 3 und 4 mit stark

[1]) N. F. Mott u. H. S. W. Massey, Theory of Atomic Collisions, Oxford 1933, S. 159ff.

verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten bei im übrigen ungeänderten Versuchsbedingungen unmittelbar nacheinander ausgeführt. Die bei der größeren Geschwindigkeit gemessene Halbweite $1{,}94 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist um nicht ganz 3% größer als die mit der kleineren Geschwindigkeit gemessene Halbweite $1{,}89 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Fig. 5, in der die gemessenen Intensitätsverteilungen eingezeichnet sind, zeigt in den Randteilen der Linie eine systematisch größere Breite für die mit größerer Elektronengeschwindigkeit angeregte Linie. Der Unterschied ist nicht groß genug, um ihn mit Sicherheit als Nachweis der Verbreiterung durch Impulsübertragung ansehen zu können, deren Auftreten sich an leichteren Atomen ohne Schwierigkeiten zeigen lassen wird. Mit Sicherheit kann jedoch gesagt werden, daß die an der roten Cd-Linie gemessenen Intensitätsverteilungen durch diesen Effekt nicht merklich gefälscht sind.

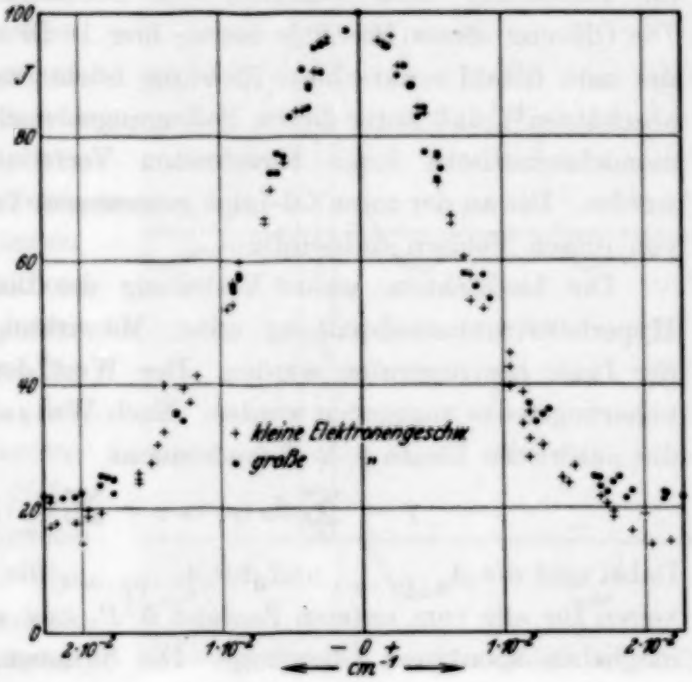


Fig. 5.

Daß die gemessenen Verteilungen merklich durch Selbstabsorption verbreitert sind, ist von vornherein wenig wahrscheinlich, da die Größe der Selbstabsorption der Anzahl der Atome im unteren Zustand der Linie proportional ist. Der untere Zustand der roten Cd-Linie $6\,^1P_1 - 7\,^1D_2$ ist aber ein angeregter Zustand, in dem sich nur ein kleiner Bruchteil der im Molekularstrahl ohnehin kleinen Anzahl der Atome befindet. Mit stärker werdender Anregung muß die Anzahl der Atome im Zustand $6\,^1P_1$ zunehmen. Wäre die Selbstabsorption merklich, so müßte sich deshalb ein Zusammenhang zwischen der beobachteten Halbweite und der Intensität des Leuchtens ergeben. Die Intensitätsunterschiede, welche zwischen den Interferenzmaxima verschiedener Ordnung infolge der Ungleichmäßigkeit der Anregung an verschiedenen Stellen des Strahles auftreten (siehe oben S. 287) gestatten an jeder einzelnen Aufnahme das Fehlen eines solchen Zusammenhanges festzustellen. Das Fehlen eines Einflusses der Selbstabsorption

wird auch durch die Übereinstimmung der Halbweiten von Nr. 6 und 7 in Tabelle 2 gezeigt. Die Scheitelintensität war bei Nr. 7 zehnmal größer als bei Nr. 6 und sogar vierzigmal größer als bei Nr. 1.

Schließlich kann eine Verbreiterung dadurch hervorgerufen werden, daß die Beobachtungsrichtung nicht genau senkrecht zur Molekularstrahlrichtung steht. Eine solche Verbreiterung muß sogar immer auftreten, weil die Abbildung der Lichtquelle auf den Spalt des Spektralapparates die Benutzung eines Büschels von Beobachtungsrichtungen erfordert. Die Öffnung dieses Büschels betrug hier 1 : 23 und seine Achse wich von der zum Strahl senkrechten Richtung höchstens um 2^0 ab. Es läßt sich abschätzen[1]), daß unter diesen Bedingungen noch nicht einmal die für eine monochromatische Linie berechneten Verteilungen merklich verändert werden. Die an der roten Cd-Linie gemessenen Verteilungen sind also sicher von diesen Fehlern unbeeinflußt.

Die beobachtete wahre Verteilung der Linie kann also nur durch Hyperfeinstrukturaufspaltung unter Mitwirkung der natürlichen Breite der Linie hervorgerufen werden. Der Wert der natürlichen Breite kann näherungsweise angegeben werden. Nach Weisskopf und Wigner[2]) wird die natürliche Breite γ in Kreisfrequenz

$$\gamma = \sum_i A_{6\,^1P_1 \to i} + \sum_k A_{7\,^1D_2 \to k}. \tag{4}$$

Dabei sind die $A_{6\,^1P_1 \to i}$ und die $A_{7\,^1D_2 \to k}$ die Übergangswahrscheinlichkeiten für alle vom unteren Zustand $6\,^1P_1$ und vom oberen Zustand $7\,^1D_2$ möglichen spontanen Übergänge. Die Summen sind über alle von dem betreffenden Zustand aus möglichen spontanen Übergänge zu erstrecken. Vom unteren Zustand $6\,^1P_1$ ist nur der eine Übergang nach dem Normalzustand $5\,^1S_0$ möglich. Die zugehörige Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich aus der Messung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene von Kuhn[3]) zu $5 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für die vom oberen Zustand aus möglichen Übergänge sind nicht gemessen. Es ist zu erwarten, daß diese einen Beitrag der Größenordnung $5 \cdot 10^7\,\mathrm{sec}^{-1}$ zu γ liefern. γ wird also mit einer Unsicherheit von etwa $\pm 10\,\%$ gleich $5{,}5 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$ in Kreisfrequenz oder in Wellenzahlen gleich $2{,}6 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dieser große Wert der natürlichen Breite ist für eine einfache Linie neben der Doppler-Breite und der Apparatebreite nicht mehr vernachlässigbar, die unter den Bedingungen auftreten, welche bei der Messung der wahren Intensitätsverteilung vorliegen. Durch Überlagern der natürlichen Breite

[1]) Siehe I. — [2]) V. Weisskopf u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 54, 1930. — [3]) W. Kuhn, Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Math.-fys. Medd. **7**, Nr. 12, 1926.

über die durch Überlagern von Doppler- und Apparatebreite erhaltene Verteilung ergibt sich für eine einfache Linie eine Verteilung mit der Halbweite $7 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$, die in Fig. 2 gestrichelt eingezeichnet ist und immer noch wesentlich schmäler ist, als die beobachtete wahre Verteilung.

Es muß also eine Aufspaltung die Intensitätsverteilung in der Linie merklich beeinflussen. In der Tat zeigt die Linie eine merkliche Unsymmetrie und in der Nähe ihrer Maximalintensität deutliche Anzeichen einer beginnenden Aufspaltung in Komponenten. Diese ist in Fig. 2 zu erkennen. Fig. 6 zeigt die zugehörigen Photometerkurven. Übereinander sind die ersten drei Ordnungen von gegenüberliegenden Seiten der Interferenzringe wiedergegeben. Die beiden Registrierungen des ersten Ringes zeigen übereinstimmend an den durch Pfeile markierten Stellen Andeutungen von Aufspaltungen. Die weiteren Ringe, bei denen sich die endliche Breite des Photometerspaltes bereits bemerkbar macht, lassen, wie danach zu erwarten, die Aufspaltung nicht mehr deutlich erkennen. Eine wesentlich bessere Auflösung der Linie dürfte sich nicht mehr erreichen lassen, weil die natürliche Breite schon einen wesentlichen Teil der Breite einer einfachen Linie bedingt. Eine kleine Verbesserung durch weiteres Herabdrücken der Doppler- und der Apparatebreite würde sich wegen der gleichzeitig eintretenden Verminderung der Intensität nur mit einem wesentlich lichtstärkeren Interferenzspektrographen bei erträglichen Belichtungszeiten erreichen lassen.

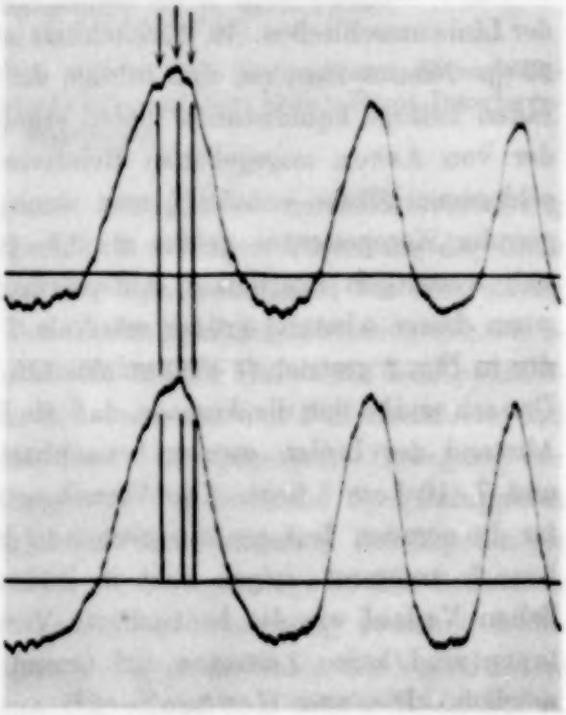


Fig. 6.

Eine genaue Feinstrukturanalyse der roten Cd-Linie liegt offenbar außerhalb des Bereichs des Möglichen. Die in Fig. 2 und 6 erkennbaren Andeutungen von Aufspaltungen lassen auf Komponentenabstände der Größenordnung $3 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ schließen. Es läßt sich wahrscheinlich machen, daß für das Zustandekommen der beobachteten Verteilung die Isotopen-

verschiebung wesentlich ist. Cd besteht[1]) zu 78% aus den geraden Isotopen 110, 112, 114 und 116 und zu 22% aus den ungeraden Isotopen 111 und 113. Nach der Analyse der Hyperfeinstruktur anderer Linien des Cd[2]) ist der Kernspin der geraden Isotope Null und der der ungeraden Isotope $^1/_2\, h/2\pi$. Nur die ungeraden Komponenten spalten also auf. Würden die Linien der geraden Isotope keine Verschiebung zeigen, so müßte die in Fig. 2 eingezeichnete gestrichelte Verteilung 78% der Gesamtintensität der Linie umschließen. In Wirklichkeit ist die umschlossene Fläche höchstens 50%. Nimmt man an, daß infolge der Isotopenverschiebung die vier geraden Isotope äquidistante Linien ergeben, so erhält man unter Benutzung der von Aston angegebenen Relativintensitäten der Isotope eine umschlossene Fläche von 78% nur, wenn der Abstand zweier benachbarter gerader Komponenten größer als $3{,}5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist. Andererseits müssen sich wesentlich deutlichere Aufspaltungen als die beobachteten ergeben, wenn dieser Abstand größer wäre als $7 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$; das ist die Halbweite der in Fig. 2 gestrichelt eingezeichneten Verteilung für eine einfache Linie. Danach ergibt sich die Aussage, daß als Folge der Isotopenverschiebung der Abstand der Linien zweier benachbarter gerader Isotope zwischen 3,5 und $7 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ liegt. Die Verteilungen, welche man erhält, wenn man für die geraden Isotope entsprechende Komponenten in diesem Abstandsbereich annimmt, zeigen auch in ihrem Intensitätsmaximum einen ähnlichen Verlauf wie die beobachtete Verteilung. Über die ungeraden Isotopen sind keine Aussagen auf Grund der hier mitgeteilten Messungen möglich. Die von Heydenberg[3]) aus der magnetischen Drehung der Polarisationsebene der Resonanzfluoreszenz der Linie $5\,^1S_0 - 6\,^1P_1$ hergeleitete Aussage, daß die ungeraden Isotope zwei aus der Aufspaltung des $6\,^1P_1$-Terms hervorgehende Komponenten im Abstand von $4{,}2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ voneinander ergeben, ist mit der hier gemessenen Verteilung der Linie vereinbar. Daran dürfte sich auch dann nichts ändern, wenn die hier nachgewiesene Isotopenverschiebung berücksichtigt wird.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

---

[1]) F. E. Aston, Mass-Spectra and Isotopes, S. 120. London 1933. — [2]) H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **56**, 291, 1929; H. Schüler u. I. E. Keyston, ebenda **67**, 433, 1931. — [3]) N. P. Heydenberg, Phys. Rev. **43**, 640, 1933.

Wahre und scheinbare Breite von Spektrallinien.

Von **R. Minkowski** und **H. Bruck** in Hamburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. April 1935.)

Es wird der Zusammenhang zwischen wahrer und beobachteter Intensitätsverteilung einer Spektrallinie bei Beobachtung mit dem Fabry-Perot-Interferrometer angegeben.

Die mit einem Spektralapparat beobachtete Intensitätsverteilung einer Linie entsteht durch Überlagerung der wahren Verteilung der Linie und der Apparateverteilung, welche der Spektralapparat für eine streng monochromatische Linie ergibt. Den Zusammenhang zwischen der beobachteten Halbweite, der wahren Halbweite und der Halbweite der Apparateverteilung haben Burger und van Cittert[1]) für den Fall berechnet, daß die wahre Verteilung der Linie die durch die thermische Bewegung der Moleküle erzeugte Doppler-Verteilung und der benutzte Spektralapparat ein Fabry-Perot-Interferrometer ist. Bei der Benutzung des Ergebnisses hat sich gezeigt, daß, offenbar infolge der Ungenauigkeit der benutzten graphischen Integration, die dort angegebene Beziehung zwischen beobachteter, wahrer und Apparatehalbweite für große Werte des Verhältnisses von wahrer zu Apparatehalbweite einen merklichen Fehler erhalten hat. Der Fehler soll hier berichtigt werden.

Solange die beobachtete Verteilung weniger als ein Drittel des Dispersionsgebietes einnimmt, wird die Intensitätsverteilung, welche durch Überlagerung einer Doppler-Verteilung mit der ganzen Halbweite

$$w = 2\sqrt{\ln 2}\cdot q$$

und einer Fabry-Perot-Verteilung mit der Halbweite a entsteht, mit genügender Annäherung wiedergegeben durch

$$J(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{q^2}} \frac{\mathrm{d}x}{1 + \frac{4(\mu + x)^2}{a^2}}, \qquad (1)$$

[1]) H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **44**, 58, 1927.

wenn $\mu = \nu_0 - \nu$ der Abstand von der Linienmitte ν_0 ist. Ist $\Theta\nu$ die Größe des Dispersionsgebietes und τ das Reflexionsvermögen der Verspiegelung, so ist

$$a = \frac{\Theta\nu}{2\pi} \frac{(1-\tau)}{\sqrt{\tau}}.$$

Durch eine einfache Transformation geht (1) über in

$$J(\nu) = q\sqrt{\pi} \cdot \psi\left(\frac{\mu}{a}, \frac{q}{a}\right). \tag{1a}$$

Dabei ist $\psi(x, \eta)$ eine Funktion, für die Tabellen und Reihenentwicklungen von Born[1]) angegeben worden sind. Für den Zusammenhang zwischen der beobachteten Halbweite g der Verteilung (1a), der wahren Halbweite w und der Apparatehalbweite a gilt in dem Gebiet, in dem $w \ll a$ ist, unverändert die von Burger und van Cittert abgeleitete Beziehung

$$g^2 = a^2 + 2{,}15\, w^2. \tag{2}$$

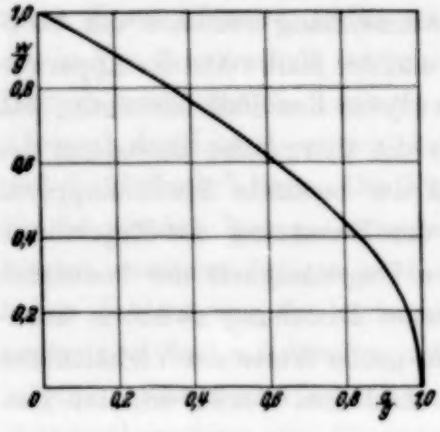


Fig. 1.

Sobald nicht mehr $w \ll a$ ist, läßt sich keine allgemein gültige einfache Beziehung zwischen g, a und w angeben. Die von Burger und van Cittert angegebene Beziehung

$$g = 0{,}80\, a + 0{,}81\, w \tag{3}$$

gilt nur in dem Bereich $0{,}5 < w/a < 1$. Ebenso gilt im Bereich $1 < w/a < 3$

$$g = 0{,}64\, a + 0{,}98\, w. \tag{4}$$

In Fig. 1 ist w/g als Funktion von a/g eingetragen. Mit Hilfe dieser Figur kann die wahre Breite aus der gemessenen und der Apparatebreite bestimmt werden.

Ein anderer Fall, in dem sich ein einfacher Zusammenhang zwischen g, a und w ergibt, ist der, in dem die Linie nicht Doppler-Verteilung, sondern die aus der Dispersionstheorie folgende Linienform

$$J(\nu) = \frac{1}{\frac{w^2}{4} + (\nu - \nu_0)^2}$$

hat. Dabei ist w jetzt die von der natürlichen Breite, der Lorentzschen Stoßdämpfung oder von beiden gleichzeitig herrührende wahre Halbweite.

[1]) M. Born, Optik, S. 477 u. 483, Berlin 1933.

Die durch Überlagerung der Fabry-Perot-Verteilung erzeugte beobachtete Verteilung wird

$$\left.\begin{aligned} J(\nu) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}x}{\left(\frac{w^2}{4}+x^2\right)\left(\frac{a^2}{4}+(x+\mu)^2\right)}, \\ &= \frac{2\pi(a+w)}{aw}\,\frac{1}{\left[\mu^2+\frac{(a+w)^2}{4}\right]}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

In diesem Falle gilt allgemein

$$g = a + w. \tag{6}$$

Auch wenn die Verteilung nicht ganz eine der vorausgesetzten Formen hat, kann der in Fig. 1 dargestellte Zusammenhang oder (6) für die Abschätzung der ungefähren Größe des Apparateeinflusses benutzt werden, wenn die Apparatehalbweite klein gegen die beobachtete Halbweite ist.

Die Kernprozesse in Lithium bei Beschießung mit α-Strahlen.

Von **K. Schnetzler** in Heidelberg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1935.)

Es werden die Anregungsfunktionen der von Polonium-α-Teilchen in Lithium ausgelösten Neutronen und γ-Strahlen aufgenommen. Nach Positronen oder Elektronen wird sowohl nach wie während der Bestrahlung vergeblich gesucht. Die daraus zu ziehenden Folgerungen werden diskutiert.

1. Problemstellung. Die bei der Beschießung von Lithium mit Po-α-Strahlen auftretenden Prozesse sind bisher noch nicht im Zusammenhang untersucht worden, und die Einzelresultate sind zum Teil nur qualitativ. Das Auftreten von γ-Strahlen und Neutronen ist zwar sichergestellt und auch die γ-Ausbeute ist für volle α-Reichweite bereits frühzeitig bestimmt worden[1]), dagegen war die Anregungsfunktion bisher unbekannt und die Angaben über die Einsatzenergie der α-Teilchen mehr qualitativer Art[2]). Dasselbe gilt von den Angaben über eine mit der Neutronenemission verknüpfte radioaktive Positronenstrahlung[3]), von deren Existenz es abhängt, ob die Neutronenaussendung dem Isotop 6 oder 7 zuzuschreiben ist. Die Kenntnis der Anregungsfunktionen und insbesondere ihres Einsatzes ist wichtig für die Frage nach der Entstehung der γ-Strahlung. Wenn diese wirklich bei kleinerer α-Energie als alle anderen Prozesse beginnt, so kann sie nicht wie sonst dem Übergang zwischen zwei Zuständen eines entstehenden Kerns zugeschrieben werden, sondern muß durch Anregung des Lithiumkerns selbst ohne Einfangen des α-Teilchens erklärt werden (Bothe und Becker, l. c.). Dies wäre jedoch der einzige bekannte Prozeß dieser Art. Da Protonen merklicher Energie nicht gefunden sind[4]), so fragt es sich insbesondere, ob die Neutronenemission nicht doch, wenn auch mit geringer Intensität, der γ-Strahlung parallel geht. Wir haben zur Klärung dieser Punkte die von Po-α-Teilchen in Li ausgelösten Strahlen im Zusammenhang untersucht.

2. Experimentelle Anordnung. Das Li wurde auf das Innere einer Glaskugel von 4 cm Radius aufgedampft (Fig. 1), die vorher zum Schutze mit einem Kupferspiegel versehen worden war. Die Bestimmung der Schicht-

---

[1]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930. — [2]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **196**, 397, 1933; P. Savel, ebenda **198**, 1404, 1934. — [3]) L. Meitner, Naturwissensch. **22**, 420, 1934. — [4]) Vgl. Handb. d. Phys. 2. Aufl., XXII/1, 166.

dicke geschah nachträglich durch Lösen des Lithiums in Wasser und Alkalimetrie. Es ergab sich 50 μ. Nun entspricht zwar der vollen α-Reichweite des Poloniums eine Dicke von 72 μ, so daß in diesem Falle die letzten 1,2 cm Luftäquivalent der α-Bahnen nicht mehr im Lithium verlaufen. Dies ist aber auf die Ergebnisse ohne Einfluß, da so langsame α-Teilchen keine Kernstrahlung im Lithium mehr erregen. Da sich auf der oberen Halbkugel nur die Hälfte des verdampften Li vorfand, muß es sich nach allen Richtungen ziemlich gleichmäßig niedergeschlagen haben. Das Präparat, ein mit Polonium bedecktes kreisförmiges Silberblech von 1 cm Durchmesser, befand sich im Mittelpunkt. Seine Stärke betrug anfangs 20 Millicurie, die Oberflächenreinheit war geprüft. Die α-Reichweite wurde durch Veränderung des Gasdruckes (gründlich getrocknete Kohlensäure) variiert. Von einer Veränderung der Lithiumschicht im Verlauf der Messungen war nichts zu merken, das Aussehen war auch nach drei Monaten unverändert gelblich-weiß.

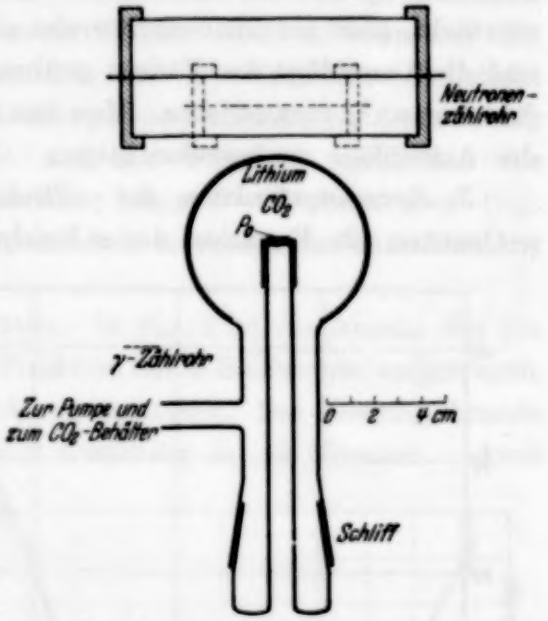


Fig. 1. Anordnung zur Aufnahme der Anregungsfunktionen.

Die Zählung der γ-Quanten und Neutronen erfolgte mit dem Zählrohr nach der von Bothe und Becker[1]) angegebenen Methode, die den einfachsten und direktesten Vergleich der beiden Strahlungen unter denselben Bedingungen liefert. Die Wandstärke der Rohre betrug 2 mm Zink, der Gasdruck $^1/_{10}$ Atm. Das Neutronenzählrohr von $5 \times 12\,cm^2$ Querschnitt war innen mit Paraffinpapier belegt, über welches Blattgold geklebt war. Es war zur Erhöhung der Ausbeute bei der geringen Energie der Neutronen mit Methan gefüllt und arbeitete im Proportionalbereich einwandfrei. Über einen Bereich von 100 Volt war hier nur die Ausschlagsgröße, aber nicht die Zahl von der Spannung abhängig. Zur Zählung der γ-Quanten erwies es sich wegen der hohen Intensität als zweckmäßig, ein kleineres Zählrohr von $2{,}5 \times 6\,cm^2$ Querschnitt zu benutzen. Es besaß Luftfüllung und einen oxydierten Zähldraht. Die Zählrohre wurden mit 5 cm Blei

[1]) W. Bothe u. H. Becker, Naturwissensch. **20**, 757, 1932.

gepanzert. Die Spannungen von 2700 Volt für das Neutronen- und 2200 Volt für das γ-Zählrohr wurden von einem Transformator mit Stabilisatoranlage nach Medicus[1]) geliefert. Die γ-Impulse wurden über einen Dreiröhren-Widerstandsverstärker einem mechanischen Zählwerk zugeführt, die Protonenimpulse nur einfach mit einer RES 094 etwa auf das 100fache verstärkt, über ein Gleichrichterrohr einem Einfadenelektrometer zugeleitet und die Ausschläge des Fadens gefilmt. Die Schaltung ist ähnlich der von Klarmann[2]) verwendeten. Man hat so die Möglichkeit, auch die Größe der Ausschläge zu berücksichtigen.

3. Anregungsfunktion der γ-Strahlung. Fig. 2 gibt die Ausbeute an γ-Quanten als Funktion der α-Reichweite wieder. Zu jedem Punkt ist der doppelte mittlere Fehler als senkrechter Strich aufgetragen. Als Bremsvermögen von CO_2 relativ zu Luft ist 1,53 angenommen worden. Für das Auflösungsvermögen der Zählanordnung ist bereits korrigiert. Die endliche Ausdehnung des Präparates und eine geringe Exzentrizität der Mittelpunkte von Präparat und Kugel (2 mm) machen sich bei höheren CO_2-Drucken etwas bemerkbar und täuschen einen zu frühen Einsatz der Anregungskurve vor. Der wahre Einsatzpunkt dürfte bei einer Reichweite von 1,3 cm, d. h. bei einer α-Energie von $2{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt liegen. Da die Höhe des Potentialberges gegen α-Teilchen bei Lithium zwischen $2^1/_2$ und $3 \cdot 10^6$ e-Volt liegen dürfte, scheint die γ-Emission einzusetzen, sobald das α-Teilchen die Schwelle mit einiger Wahrscheinlichkeit durchdringen und in den Kern gelangen kann.

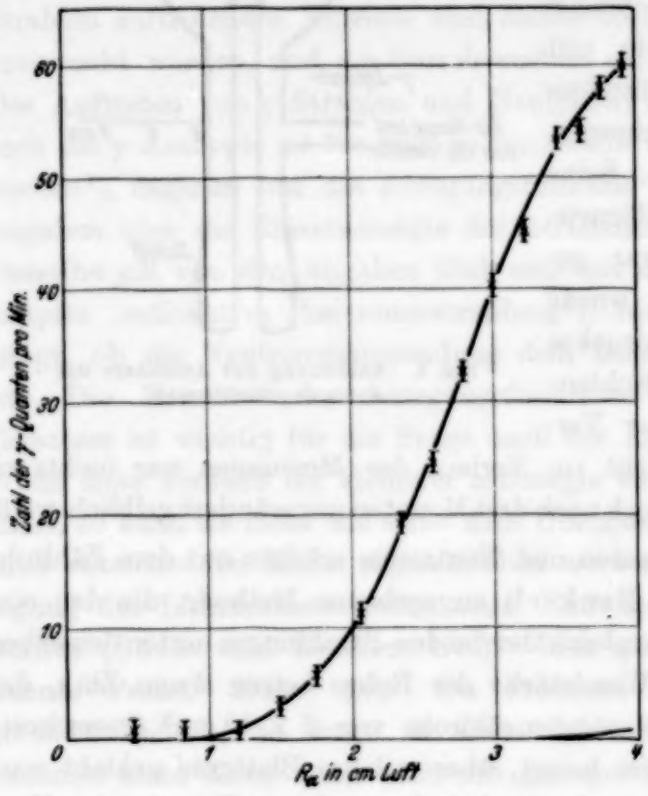


Fig. 2. Anregungsfunktion der γ-Quanten.

[1]) G. Medicus, ZS. f. techn. Phys. **14**, 304, 1933. — [2]) H. Klarmann, ZS. f. Phys. **87**, 411, 1934.

Die Strahlung wird nach unseren Beobachtungen durch 4 mm Pb auf 50 ± 4% heruntergesetzt. Dies gibt einen Absorptionskoeffizienten von 1,73 ± 0,19, entsprechend einer Quantenenergie von $0{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt, wie auch früher beobachtet (P. Savel, l. c.).

Wir haben noch untersucht, ob die γ-Strahlung radioaktiven Charakter hat, haben aber sowohl in der ersten Minute nach Abbremsung der α-Strahlen wie in allen folgenden nur den gewöhnlichen Nulleffekt beobachten können. Wenn also überhaupt eine radioaktive γ-Strahlung vorliegt, so ist die Halbwertszeit auf alle Fälle so kurz, daß die Messungen hierdurch nicht gefälscht sein können. Es liegt aber (vgl. Ziffer 5) überhaupt kein Anlaß vor, an dem momentanen Charakter der γ-Strahlung zu zweifeln.

4. Anregungsfunktion der Neutronen. In Fig. 3 ist die Anzahl der pro Minute beobachteten Neutronen als Funktion der α-Reichweite aufgetragen, ebenso in Fig. 2 im Maßstab der γ-Anregungskurve. Die Messung dauerte drei Wochen, der Nulleffekt betrug 1 Ausschlag in 10 Minuten. Auch uns ist es nicht gelungen, unterhalb 3,3 cm Reichweite ($4{,}7 \cdot 10^6$ e-Volt) noch Neutronen zu finden. Die endliche Ausdehnung des Präparates ist hier praktisch ohne Einfluß. Dagegen fragt es sich, wie weit die Anregungsfunktion der Neutronen mit der der eigentlich beobachteten Sekundärprotonen parallel geht und insbesondere, ob möglicherweise die Neutronen schon unterhalb von 4,7 Millionen Volt auftreten können, ohne vom Paraffinzählrohr angezeigt zu werden. Hier ist zum Unterschied von den γ-Quanten die Zunahme der Energie der Neutronen mit der der α-Strahlen zu berücksichtigen. Diese Abhängigkeit ist wohlbekannt[1]).

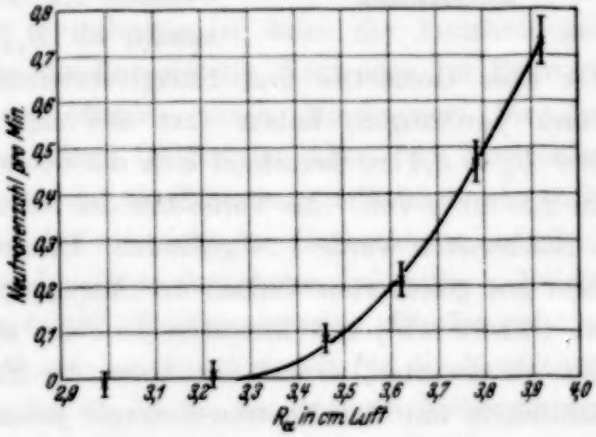


Fig. 3. Anregungsfunktion der Neutronen.

Die Ausbeute an Sekundärprotonen aus der Paraffinwand des Zählers könnte infolgedessen für schnelle Neutronen wesentlich höher als für langsame sein, da die Protonen aus größerer Tiefe kommen können. Eine Be-

[1]) Vgl. z. B. W. Bothe, ZS. f. Phys. **51**, 613, 1928.

rechnung dieses Einflusses hat aber wenig Zweck, da doch die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts der Protonenauslösung von der Neutronenenergie unbekannt bleibt. Statt dessen haben wir das Zählrohr mit Borneutronen von einigermaßen bekannter Energie roh geeicht. Benutzt wurden Rückwärtsneutronen aus einer dicken Borschicht bei einer Reichweite der α-Strahlen von 3,4 cm Luft, sowie nach Einschieben einer Nickelfolie von $R_a = 1{,}8$ cm Luft. Die Anordnung ist aus Fig. 4 zu ersehen. (Das Li_2CO_3 ist wegzudenken.) Wegen des aus Intensitätsgründen notwendigen großen Raumwinkels kommen auch Neutronen zur Wirkung, die nicht genau nach rückwärts emittiert werden, sondern bis nahe an einen Emissionswinkel von 90°. Die Vorwärtsneutronen aus Bor haben nach Bonner[1]) bei $R_a = 3{,}9$ cm eine Maximalenergie von $4{,}2 \cdot 10^6$ e-Volt. Dies gibt für unsere schnellsten Neutronen bei $R_a = 1{,}8$ cm und Seitwärtsemission $1{,}4 \cdot 10^6$ e-Volt, wobei es wenig ausmacht, ob B_{10} oder B_{11} zertrümmert wird. Da aber Geometrie und Energieverteilung die langsameren Neutronen stark bevorzugen, haben fast alle eine Energie unter $1 \cdot 10^6$ e-Volt. Bei $R_a = 3{,}4$ cm berechnet sich die obere Energiegrenze der Neutronen zu $2{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt. Als Verhältnis der Neutronenausschläge für die beiden α-Reichweiten wurde 1 : 4 gefunden. Dieses Verhältnis ist nun auch nach dem gut gesicherten Verlauf der Anregungskurve der Borneutronen, wie sie Chadwick[2]) mit Ionisationskammer und Oszillograph aufgenommen hat, zu erwarten, so daß der Abfall der Empfindlichkeit des Neutronenzählrohres mit der Neutronenenergie jedenfalls nicht wesentlich stärker als bei Chadwick sein kann.

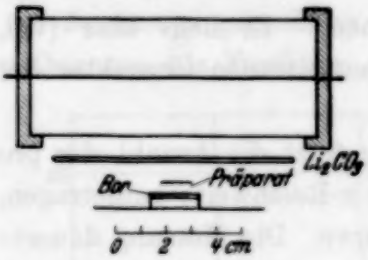


Fig. 4. Messung mit Bor-Neutronen.

Eine zweite Möglichkeit für ein verspätetes Einsetzen der Neutronenanregungskurve wäre durch extrem hohe Absorption der langsameren Neutronen in der Zwischensubstanz gegeben. In der Tat haben Fermi[3]) sowie Chadwick und Goldhaber[4]) für die langsamen aus Paraffin herausdiffundierenden Neutronen einen Wirkungsquerschnitt des Li der Größenordnung 10^{-21} cm² gefunden. Ein Wirkungsquerschnitt von $3 \cdot 10^{-21}$ cm² würde nun tatsächlich zur Absorption der Hälfte der Neutronen in einer

[1]) T. W. Bonner u. L. M. Mott-Smith, Phys. Rev. **46**, 258, 1934. — [2]) J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. (A) **142**, 1, 1933. — [3]) E. Fermi u. Mitarbeiter, La Ric. Sc. **5** (2), Nr. 9/10, 1934. — [4]) J. Chadwick u. M. Goldhaber, Nature **135**, 65, 1935.

50 μ dicken Li-Schicht führen. Um sicher zu gehen, haben wir die Absorption der schon erwähnten Borneutronen von maximal $1{,}4 \cdot 10^6$ e-Volt in 0,25 g/cm² Li_2CO_3 bestimmt (Fig. 4). Die nicht sehr lang ausgedehnte Zählung ergab eine Absorption von $1 \pm 8\,\%$, also einen Wirkungsquerschnitt von weniger als $2 \cdot 10^{-23}$ cm². Der Wirkungsquerschnitt von Li gegen die schnellen Neutronen aus Ra Em + Be beträgt nach Dunning[1]) $1{,}6 \cdot 10^{-24}$ cm² und ähnliche Werte gelten für die anderen Leichtelemente. Kürzlich ist auch der Wirkungsquerschnitt von Li gegen die in Paraffin verlangsamten Neutronen zu $5 \cdot 10^{-23}$ cm² bestimmt worden[2]). Eine merkliche Absorption kommt also nicht in Frage.

Alle diese Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß die Neutronen wirklich erst bei $E_\alpha = 4{,}7 \cdot 10^6$ e-Volt oder kurz vorher einsetzen und jedenfalls von einem Parallelgehen von Neutronen und γ-Emission keine Rede sein kann. Begänne die Neutronenemission nämlich tatsächlich schon bei $2{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt, so wäre bei der beobachteten Einsatzenergie von $E_\alpha = 4{,}7 \cdot 10^6$ e-Volt die Energie der Vorwärtsneutronen aus Li^7 (dem die Neutronen höchstwahrscheinlich zuzuschreiben sind, vgl. Ziff. 5) bereits mindestens $E_n = 2{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt. Bei der Berechnung ist dabei die Annahme gemacht, daß beim Einsatzpunkt die Energie der Neutronen im Schwerpunktssystem verschwindet, was offenbar einen Mindestwert für die Neutronenenergie ergibt. Nach dem Obigen ist aber für Neutronen zwischen 1 und $2{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt sowohl die Zählerempfindlichkeit als auch die Absorption in Li normal, so daß sie nicht der Beobachtung entgehen können. Außerdem wäre unter denselben Annahmen bei voller α-Reichweite eine Neutronenenergie von $3 \cdot 10^6$ e-Volt zu erwarten. Ein Intensitätsverhältnis von mindestens 1 : 10, wie es experimentell für die Neutronen bei $R_\alpha = 3{,}3$ und 3,9 cm gefunden ist, ist bei der geringen Änderung der Energie von $2{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt auf $3{,}0 \cdot 10^6$ e-Volt auf keinen Fall apparativ zu erklären und ist unverträglich mit dem Verhältnis 1 : 1,3, wie es bei Parallelgehen mit der γ-Strahlung zu erwarten wäre. Die Energie von $3{,}0 \cdot 10^6$ e-Volt stünde auch in krassem Widerspruch zu der Energiebestimmung von Meitner mit der Wilson-Kammer[3]) ($0{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt) sowie von Savel aus der Absorption ($0{,}9 \cdot 10^6$ e-Volt). Nimmt man jedoch an, daß bei $E_\alpha = 4{,}7 \cdot 10^6$ e-Volt die Neutronen mit der Energie 0 im Schwerpunktsystem einsetzen, so errechnet man in der Tat für volle α-Reichweite eine Neutronenenergie von $1{,}0 \cdot 10^6$ e-Volt für die Vorwärtsneutronen. Die

[1]) J. R. Dunning, Phys. Rev. **45**, 586, 1934. — [2]) J. R. Dunning, G. B. Pegram, G. A. Fink u. D. P. Mitchell, Phys. Rev. **47**, 416, 1935. — [3]) L. Meitner, Congr. Solv. 1933.

erwähnte Annahme, daß die Neutronen beim Einsatz die Energie 0 haben, halten wir für berechtigt, da die Auslösung erst so hoch über der Potentialschwelle erfolgt. Als Energietönung ergibt sich dann $Q = -\frac{7}{11} \cdot 4{,}7 \cdot 10^6$ e-Volt $= -3{,}0 \cdot 10^6$ e-Volt für Li^7. Negativer kann jedenfalls die Energietönung nicht sein. Ob sie direkt den Abstand von α- und Neutronenniveau angibt oder ein Teil für γ-Strahlung verwendet wird, ist zur Zeit nicht zu entscheiden, das letztere ist aber unwahrscheinlich, da die differentielle γ-Ausbeute von $4{,}7 \cdot 10^6$ e-Volt an nicht steigt, sondern eher sinkt (Fig. 2).

5. Suche nach radioaktiver β-Strahlung. Die nach der Beschießung auftretenden Positronen sollen nach Angabe von Meitner[1]) eine Maximalenergie von $0{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt und eine Halbwertzeit von einigen Minuten haben. Um ihre Anregungsfunktion aufzunehmen, wurde eine ähnliche Anordnung wie vorher benutzt, jedoch war das Gefäß durch eine Kupferfolie von 0,02 mm abgeschlossen, auf die innen das Lithium gedampft wurde. Durch einen seitlichen Schliff konnte das Präparat bedeckt werden. Nach der Bestrahlung wurde das Präparat abgeblendet und mit einem Zählrohr radioaktive Positronenstrahlung gesucht. Dieses trug zum Eintritt der β-Strahlen ein Aluminiumfenster von $0{,}05 \times 16 \times 40$ mm². Das Zählwerk wurde alle halbe Minute abgelesen. Es gelang uns aber überhaupt nicht, eine radioaktive Strahlung zu finden, auch nicht bei Bestrahlung von Li_2CO_3, welches mit dem Polonium fast in Berührung gebracht und dann direkt unter das Zählrohr geschoben wurde, so daß die β-Strahlen nur das Zählrohrfenster zu durchsetzen hatten. Auch nach 14stündiger Bestrahlung fanden wir nichts. Um eine quantitative Grenze angeben zu können, haben wir Aluminium bestrahlt und gemessen. (Halbwertszeit 3,25 Minuten). Bei einem Nulleffekt von $21 \pm 0{,}5$ pro halber Minute erhielten wir hier in der ersten halben Minute 86 ± 9 Ausschläge bei vorheriger Sättigung, also einen Effekt von 65, während die Strahlung des Li_2CO_3 in derselben Zeit höchstens 3 ausmachen konnte. Nach der von Meitner angegebenen Reaktionsgleichung

$$Li^6 + He^4 = B^9 + n^1; \quad B^9 = Be^9 + {}_{+}e$$

wären ebensoviele Neutronen wie Positronen zu erwarten. Die absolute Ausbeute an Neutronen bei Li soll nach Meitner und Philipp[2]) etwa $4 \cdot 10^{-6}$ pro α-Teilchen sein. Andererseits ist die Positronenausbeute bei Aluminium von Ellis und Henderson[3]) für $R_a = 3{,}9$ cm zu $9 \cdot 10^{-9}$

[1]) L. Meitner, Naturwissensch. **22**, 420, 1934. — [2]) L. Meitner u. K. Philipp, Naturwissensch. **20**, 929, 1932. — [3]) C. D. Ellis u. W. I. Henderson, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 206, 1934.

bestimmt worden. Ist die Halbwertszeit nicht extrem kurz, so hätten wir bei Li_2CO_3 100mal soviel β-Teilchen beobachten müssen als bei Al, statt weniger als $^1/_{20}$. Die Neutronenausbeute müßte um den ganz unwahrscheinlichen Faktor 1000 überschätzt worden sein, um eine Halbwertszeit von einigen Minuten zu ermöglichen. Wir möchten aber das Auftreten von Positronen wenigstens von dieser Energie überhaupt nicht für wahrscheinlich halten, da auch während der Beschießung keine β-Strahlung zu entdecken ist (vgl. Ziff. 6). Die Neutronenemission ist daher mit größter Wahrscheinlichkeit dem Li^7 zuzuordnen, entsprechend $Li^7 + He^4 = B^{10} + n^1$ [1]).

6. Momentane Aussendung von β-Strahlen. Deutung der γ-Emission. Da die γ-Strahlung nach Ziffer 4 nicht mit der Neutronenemission zugleich erfolgt, käme als weiterer Prozeß eine Protonenemission in Frage, z. B. der von Meitner (l. c.) angenommene

$$Li^7 + He^4 = Be^{10} + H^1 (+ h\nu); \quad Be^{10} = B^{10} + {}_{-}e,$$

aber auch hier würde wie oben der Einsatz der Protonenemission bei $2{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt zu einer Protonenenergie von $3{,}0 \cdot 10^6$ e-Volt bei voller α-Reichweite führen, und diese Protonen hätten der Beobachtung nicht entgehen können. Die γ-Strahlung kann also auch nicht von einer Protonenemission begleitet sein.

Schließlich wäre noch ein Einfangprozeß mit Aussendung eines Elektrons oder Positrons denkbar, etwa

$$Li^7 + He^4 = C^{11} + {}_{-}e + h\nu.$$

Es schien deshalb interessant, zu prüfen, ob vielleicht β-Strahlung während der Beschießung entsteht.

Das Präparat (10 Millicurie) wurde zu diesem Zwecke mit dem Po nach unten direkt auf eine Platte aus geschmolzenem Li_2CO_3 gelegt in einem Abstand von 4,5 cm vom β-Zählrohr. Die Elektronen haben dann insgesamt 19 cm Luftäquivalent zu durchsetzen. Es wurden 168 β-Ausschläge pro Minute gezählt. Wurde zwischen Po und Li_2CO_3 ein Stück Papier zur Absorption der α-Strahlen geschoben, so ergab sich kein meß-

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Seither ist auch die bei der Beschießung von Bor mit Neutronen auftretende α-Strahlung in der Wilson-Kammer genauer untersucht worden (B. Kurtchatov, I. Kurtchatov u. G. Latychev, C. R. **200**, 1199, 1935). Es handelt sich hier wahrscheinlich um den Umkehrprozeß zu unserer Neutronenemission, entsprechend

$$B^{10} + n^1 = Li^7 + He^4.$$

Die beobachtete Energietönung von $2{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt dürfte mit unserem Wert von $3{,}0 \cdot 10^6$ e-Volt innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Dies wäre eine weitere Stütze der Zuordnung zu Li^7.

barer Unterschied ($1{,}0 \pm 2{,}3$ pro Minute). Dies muß so gedeutet werden, daß die beobachteten Elektronen im wesentlichen von einer minimalen Verunreinigung des Präparates mit Ra E herrühren. Eigentlich hätte man trotzdem eine geringe Abnahme beim Einschieben des Papiers finden sollen, da jedenfalls die γ-Strahlung des Li dadurch unterbunden wurde; diese wurde nach Einschalten von 2 mm Blei gesondert bestimmt zu $6{,}8 \pm 2{,}2$ Ausschlägen pro Minute. Daß selbst diese Differenz nicht auftrat, kann dadurch erklärt werden, daß die Rückstreuung der Ra E-Elektronen vom Papier etwas stärker ist als die von Li_2CO_3. Diese Erhöhung der Rückstreuung ist aber sicher geringer als 10% der gesamten gezählten Elektronen, denn selbst Kupfer als Unterlage ergab nur eine Erhöhung der Ausschlagszahl von 20% gegenüber Li_2CO_3. Daher bleiben für eine β-Strahlung des Li bestenfalls 10 pro Minute übrig. Zum Vergleich wurde wieder die radioaktive Aluminium-Positronen-Strahlung benutzt, wir fanden für Sättigung 28 Positronen pro Minute. Obwohl die Ausbeute an Aluminiumpositronen nach Ellis und Henderson 100mal kleiner ist als die für die γ-Strahlen aus Li_2CO_3, findet man dennoch mindestens dreimal soviel β-Strahlen. Somit ist jedenfalls die γ-Emission zu weniger als 1% von Elektronen begleitet. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man auch durch Vergleich des β-Effektes mit der Anzahl der Li-γ-Quanten, wenn man beachtet, daß die Empfindlichkeit des Zählrohres für β-Strahlen über 100mal größer ist als für γ-Strahlen. Auch durch Absorption der β-Strahlung vor Eintritt in den Zähler läßt sich der negative Ausfall des Versuches nicht erklären, denn bei einem Prozeß der angenommenen Art müßten bei voller α-Reichweite die Elektronen eine Energie von mindestens $1{,}9 \cdot 10^6$ e-Volt haben, wenn sie gleichzeitig mit den γ-Strahlen einsetzen sollen.

Reine Einfangprozesse schließlich sind bei so schnellen α-Strahlen theoretisch äußerst unwahrscheinlich.

Als einzige mit allen experimentellen Tatsachen übereinstimmende Erklärung der γ-Strahlung bleibt nur die Anregung des Li-Kerns ohne Einfangen des α-Teilchens übrig. Die Wahrscheinlichkeit dieses Vorgangs ist von Beck[1]) berechnet worden und gibt in Übereinstimmung mit der Beobachtung Werte der üblichen Größenordnung nur, wenn das α-Teilchen leicht in den Kern eindringen kann. Ob das bei $4{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt angedeutete Maximum der differentiellen Anregungskurve das bei jeder Anregung zu erwartende Maximum darstellt, oder mit der Konkurrenz der hier ein-

[1]) G. Beck, Handb. d. Rad., 2. Aufl., **5**, 1.

setzenden Neutronenemission in Zusammenhang steht, oder schließlich als Resonanz mit einem virtuellen Quantenzustand des Li-Kerns zu deuten ist, möchten wir dahingestellt sein lassen.

7. Zusammenfassung. Die bei Li unter der Einwirkung von Po-α-Strahlen auftretenden Kernprozesse wurden im Zusammenhang untersucht. γ- und Neutronenanregungsfunktion wurden aufgenommen. Die erstere setzt bei $2{,}3 \cdot 10^6$ e-Volt (1,3 cm RW), die zweite bei $4{,}7 \cdot 10^6$ e-Volt (3,3 cm RW) ein. Es wurde gezeigt, daß der späte Einsatz der Neutronenemission nicht durch Störeinflüsse vorgetäuscht ist, und daß daher γ-Quanten und Neutronen sicher verschiedenen Einzelprozessen entstammen. Negative oder positive Elektronen konnten weder nach noch während der Bestrahlung gefunden werden. Die Neutronenemission wurde deshalb dem Li^7 zugeordnet, die zugehörige Energietönung beträgt $-3{,}0 \cdot 10^6$ e-Volt. Die γ-Strahlung von etwa $0{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt wird durch Anregung des Li-Kerns ohne Einfang des α-Teilchens erklärt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Helmholtz-Gesellschaft haben Herrn Prof. Bothe Mittel für diese Untersuchung zur Verfügung gestellt. Mein herzlichster Dank gilt Herrn Prof. Bothe für die Aufnahme in sein Institut, die Anregung und vielfache Ratschläge bei der Arbeit und die Überlassung des Poloniums. Herrn Dr. Klarmann danke ich für die Hilfe bei der Reinigung des Präparats, endlich der Agfa für die Überlassung der Filme.

Heidelberg, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, März 1935.

Gibt es ein Neutron der Masse 2?

Von **S. Flügge** in Frankfurt a. M.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1935.)

Die Frage nach der möglichen Existenz eines Neutrons der Masse 2 ist bisher noch kaum eingehender diskutiert worden. Im folgenden werden eine größere Zahl von Indizien zusammengestellt, die dafür zu sprechen scheinen, daß ein Konglomerat von zwei Neutronen mit antiparallel gerichteten Spinen im Kernaufbau eine wesentliche Rolle spielt.

Einleitung. Die Frage, ob das Element der Ordnungszahl $Z = 0$ nur ein Isotop, das Neutron (Nn) besitzt, oder ob noch ein zweites Isotop der Masse 2 existiert, das wir im folgenden kurz *Bineutron* nennen wollen, ist bisher in der Literatur wohl gelegentlich einmal angeschnitten worden, aber noch nirgends eingehender in Angriff genommen. Die folgenden Ausführungen sollen zeigen, daß in der Tat eine große Zahl von Indizien dafür besteht, daß ein solches Gebilde beim Aufbau der Atomkerne eine wesentliche Rolle spielt.

Zunächst sei ein Wort darüber gesagt, wie wir uns ein solches Bineutron vorzustellen hätten. Als Kräfte, die zwei Neutronen zusammenhalten, kommen vielleicht Austauschkräfte in Frage, wenn man das Neutron als zerlegbar ansieht. Dann würde das Bineutron eine Art verkleinerten Abbildes eines neutralen Wasserstoffmoleküls darstellen. Es ist sehr zweifelhaft, ob eine solche Vorstellung berechtigt ist. Was wir dagegen ziemlich sicher wissen, ist, daß das Neutron den Spin $^1/_2$ und ein magnetisches Moment besitzt. Es ist also durchaus denkbar, daß zwei Neutronen durch ihre magnetische Wechselwirkung zusammengehalten werden; als Modell würden wir also den wahrscheinlich recht stabilen Zustand mit antiparallelen Spinen anzusehen haben. Das Bineutron besitzt demnach, ebenso wie das α-Teilchen, *keinen* Spin. Wir wollen nun die bekannten Atomkerne darauf untersuchen, ob Bineutronen eingebaut sind.

1. Kernspin. Die Atomkerne mögen nach Ordnungszahl Z und Massenzahl A in vier Klassen eingeteilt werden; wie in der nachstehenden Tabelle angedeutet. Die in den dahinterfolgenden Spalten genannten Zahlen geben an, wieviel verschiedene Kerne des betreffenden Typus mit dem darüber angeführten Spin i bekannt sind.

Klasse	Z	A	$i=0$	$i=1$	$i=^1/_2$	$i=^3/_2$	$i=^5/_2$	$i=^7/_2$	$i=^9/_2$
a	gerade	gerade	21	—	—	—	—	—	—
b	ungerade	gerade	(1)	2	—	—	—	—	—
c	gerade	ungerade	—	—	7	3	2	1	—
d	ungerade	ungerade	(3)	—	6	14	9	8	2

Sehen wir von einigen wenigen Ausnahmen ab, über die wir weiter unten noch sprechen wollen (die eingeklammerten Zahlen), so ergibt sich das Schema: Klasse a hat $i = i_a = 0$, Klasse b $i_b = 1$, ferner sind i_c und i_d halbzahlig, und die am häufigsten in diesen Klassen vertretenen Spinzahlen sind $i_c = {}^1/_2$, $i_d = {}^3/_2$. Wir wollen versuchen, diesen Befund zu deuten. Wir fassen zunächst so viele Protonen und Neutronen wie möglich zu α-Teilchen zusammen. Bei a und c bleibt dann kein Proton, und bei b und d ein Proton übrig. Dies eine Proton möge mit einem restlichen Neutron zu einem Deuton ($i = 1$) verschmelzen. Fassen wir von den noch frei bleibenden Neutronen so viele wie möglich paarweise zu Bineutronen ($i = 0$) zusammen, so bleibt schließlich höchstens ein einzelnes „freies" Neutron übrig. Wir erhalten:

Klasse	Freie Neutronen	Freie Deutonen	i
a	—	—	0
b	—	1	1
c	1	—	${}^1/_2$
d	1	1	$1 \pm {}^1/_2 = {}^3/_2$ oder ${}^1/_2$

Dies stimmt bereits sehr weitgehend mit dem obigen Befund zusammen. Daß bei c und d auch Spine $> {}^1/_2$ und $> {}^3/_2$ auftreten, ist einfach so zu deuten, daß es öfters energetisch günstiger ist, zwei Neutronen mit parallelen Spinen einzubauen, anstatt ein Bineutron zu bilden. Wir dürfen nie vergessen, daß ein Atomkern ein sehr kompliziertes Gebilde ist, so daß solche Modellvorstellungen, wie wir sie notwendig entwickeln müssen, niemals die volle Wahrheit enthalten. Daß für wachsende i die Zahl der bekannten zugehörigen Kerne schnell abnimmt, deutet darauf hin, daß im allgemeinen durchaus die Tendenz zur Bineutronenbildung besteht. Wir haben bei unserem Modell den Kernspin berechnet ohne Berücksichtigung von Bahnimpulsen. Das ist jedenfalls statthaft, da α-Teilchen, Deutonen und Bineutronen der Bose-Statistik gehorchen und sich im Grundzustand anhäufen können. Es bleibt höchstens ein freies Proton oder ein freies Neutron übrig, für das nichts hindert, ebenfalls einen s-Zustand anzunehmen.

Bei den oben eingeklammert angegebenen Zahlen handelt es sich um die Elemente Li_3^6 ($i_b = 0$) und Al_{13}^{27}, Ag_{47}^{107}, Ag_{47}^{109} ($i_d = 0$). Eine triviale Lösung dieser Schwierigkeit scheint nicht ausgeschlossen: Der Befund $i = 0$ bedeutet ja einfach, daß keine Hyperfeinstrukturaufspaltung gefunden worden ist; das kann aber leicht daran liegen, daß die magnetischen Momente sehr klein sind, so daß keine Aufspaltung zustande kommt, oder diese doch so klein ist, daß sie nicht mehr aufgelöst werden konnte. Da es

sich hierbei auch meist um ältere Messungen handelt[1]), wären Kontrollmessungen recht erwünscht.

Es ist bekannt, daß die Auswertung der Hyperfeinstrukturen außerordentlich schwierig ist, besonders bei den Elementen mit mehreren Isotopen. Besonders unsichere Werte wurden deshalb in unserer Zusammenstellung grundsätzlich ausgelassen. Zu betonen ist besonders, daß die beiden Kerne mit $i_b = 1$ sehr sicher bekannt sind; es sind D_1^2 und N_7^{14}.

2. *Isotopenserien $Z = const$.* Wir denken uns eine Serie von Isotopen folgendermaßen entwickelt: Wir beginnen mit dem leichtesten stabilen Kern und lagern der Reihe nach Neutronen an. Trägt man sich die Massendefekte auf, gegen Neutronen und Protonen gerechnet (bzw. gegen Neutronen, Protonen und möglichst viele α-Teilchen, was bis auf eine additive

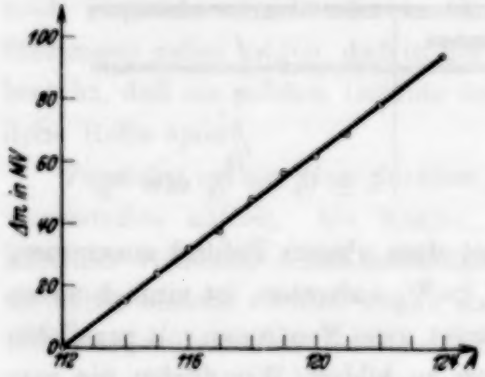


Fig. 1. Massendefekte der Zinnisotope.

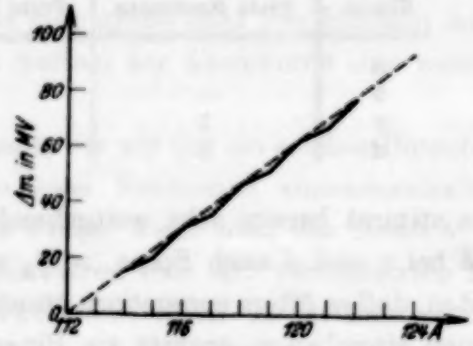


Fig. 2. Massendefektkurve für Zinn, theoretisch.

Konstante dasselbe ist), so ergibt sich bekanntlich ein im wesentlichen linearer Anstieg mit der Masse (vgl. Fig. 1). Die Meßgenauigkeit läßt hierbei noch Abweichungen von der Geraden um $\pm 2 \cdot 10^6$ e-Volt ohne weiteres zu. Man kann aus diesen Geraden natürlich für jede Isotopenserie eine mittlere „Bindungsenergie pro Neutron" ausrechnen; sie liegt um $7 \cdot 10^6$ e-Volt herum und zeigt — für verschiedene Isotopenserien bestimmt — keinen Gang mit der Ordnungszahl. Bis zu diesem Punkte liegt nichts Neues vor, z. B. gegenüber einer vor zwei Jahren erschienenen Arbeit des Verfassers[2]), in der diese Fragen etwas eingehender dargestellt sind. Wir wollen jetzt im Sinne unserer Bineutronenhypothese annehmen, daß jedesmal

---

[1]) **Li:** H. Schüler, ZS. f. Phys. **66**, 431, 1930. **Al:** R. C. Gibbs u. P. G. Kruger, Phys. Rev. **37**, 656, 1931. **Ag:** R. de L. Kronig u. S. Frisch, Phys. ZS. **32**, 457, 1931; S. Frisch u. V. Matvejev, C. R. Leningrad **1**, 460, 1934; S. Frisch, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 302, 1932. — [2]) S. Flügge, ZS. f. Astrophys. **6**, 272, 1933.

beim Übergang von einem Element mit geradem A zu einem solchen mit ungeradem A einfach ein Neutron angelagert wird, bei dem umgekehrten Übergang dagegen von ungerade zu gerade, wenn also der Anfangskern schon ein freies Neutron enthält, das angelagerte Neutron sich mit diesem zu einem Bineutron vereinigt. Demnach steht zu erwarten, daß beim Übergang von ungerade zu gerade ein größerer Unterschied im Massendefekt besteht als beim Übergang von gerade zu ungerade; die Differenz zwischen beiden Arten von Vorgängen würde als Maßstab für die Bindungsenergie des Bineutrons dienen können. An Stelle von Fig. 1 müßte also ein gebrochener Linienzug treten, wie ihn Fig. 2 (übertrieben) darstellt. Ob dies tatsächlich der Fall ist, läßt sich bei der Genauigkeit von einigen Millionen e-Volt, mit der ein solcher Massendefekt bestenfalls bekannt ist, nur sehr schwer sagen. Betrachten wir etwa die 11 Isotope des Zinns ($Z = 50$), so haben wir[1]):

A	= 112	114	115	116	117	118	119	120	121	122	124
Δm	= 133	148	157	165	170	181	189	195	202	211	226 MV
$\Delta(\Delta m)$ =		15	9	8	5	11	8	6	7	9	15 MV
		($\Delta A = 2$)								($\Delta A = 2$)	

Die Streuung dieser Werte scheint mir zu groß, um irgendwelche bindenden Schlüsse im angegebenen Sinne zu ziehen. Im Widerspruch zum Befund steht unsere Theorie jedenfalls nicht.

3. Auftreten der Periode 2. Bei vielen Elementen (z. B. Ag, Br) gibt es zwei Isotope, die um zwei Einheiten auseinander liegen. Ein dazwischen liegendes Isotop konnte durch Beschießung mit Neutronen hergestellt werden; es ist radioaktiv (Negatronenemission). So haben wir z. B.[2]):

$Z = 35$, Br:	79 stabil,	$Z = 47$, Ag:	107 stabil,
	80 zerfällt,		108 zerfällt,
	81 stabil,		109 stabil,
	82 zerfällt,		110 zerfällt.

Diese Erscheinung erklärt sich zwanglos, wenn man die Bildung von Bineutronen nach unseren Regeln fordert. Die stabilen Kerne von Br und Ag gehören unserer Klasse d, die instabilen der Klasse b an. Es ist klar, daß

[1]) Die Zahlen sind den Zusammenstellungen bei Gamow entnommen; sie wurden im Sinne der Heisenbergschen Neutronen-Protonenhypothese umgerechnet. Sie sind nur bis auf eine additive Konstante richtig. Näheres hierüber vgl. S. Flügge, a. a. O., S. 287ff. — [2]) **Br:** E. Fermi und Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 483, 1934. **Ag:** F. Joliot u. L. Kowarski, C. R. **200**, 824, 1935.

für beide Arten ganz verschiedene Stabilitätskriterien gelten müssen. Der Kern Br_{35}^{79} enthält 17 α-Teilchen, 1 Deuton, 4 Bineutronen und 1 freies Neutron. Beim Übergang zu Br_{35}^{80} ist es offenbar energetisch günstiger, daß aus dem hinzutretenden Neutron ein Negatron befreit wird und das entstehende Proton sich mit dem freien Neutron zu einem Deuton zusammenschließt, das seinerseits mit dem schon vorhandenen Deuton ein α-Teilchen bildet (Endprodukt: Kr_{36}^{80}), als daß ein zweites Bineutron gebildet wird. Ursache der Instabilität von Br_{35}^{80} ist also einfach die ganz überragende Stabilität des α-Teilchens. So bestätigt eine ganz rohe Abschätzung der Größenordnungen bereits die Richtigkeit der Überlegung. Lagert man dagegen sofort ein ganzes Bineutron an, geht also zu Br_{35}^{81} über, so besteht kaum Ursache zu einer Umbildung, da ein solches spin- und ladungsfreies Gebilde sicherlich das bereits bestehende Kerngefüge in geringem Maße beeinflußt.

4. Relative Häufigkeit von Isotopen. Betrachten wir wieder eine Isotopenreihe Z = const für irgendein Element mit möglichst vielen Isotopen (z. B. Sn, Xe, Kr, Hg u. a.) und tragen die relative Häufigkeit der einzelnen Isotope gegen ihre Massen auf (Fig. 3), so zeigt sich immer eine scheinbar ganz regellose Zickzackkurve, die jeder Erklärung Hohn zu sprechen scheint. Eine physikalische Erklärung der Kurve, etwa auf Grund von Stabilitätsbetrachtungen, würde unter allen Umständen verlangen, daß wir eine einfache Glockenkurve erhielten, die bei einem bestimmten Atomgewicht ein Maximum besitzt und beidseitig monoton von dieser Gleichgewichtslage aus abfallend zu immer selteneren Isotopen führt.

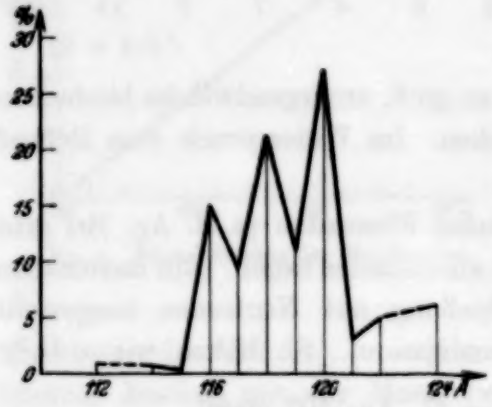


Fig. 3. Relative Häufigkeit der Zinnisotope.

Machen wir uns den eben ausgeführten Gedankengang einer Zweierperiode zunutze, so heißt das, daß wir bei jedem Element zwischen den Kernen mit geradem A und mit ungeradem A grundsätzlich zu unterscheiden haben, da ja die eine Art stets ein freies Neutron enthält, die andere nicht. Wir beschränken uns also darauf, nur Kerne zu vergleichen, die isotop sind und der gleichen Klasse angehören, mit anderen Worten: wir verbinden nur die Punkte untereinander, die zu geradem A gehören, und die untereinander, die zu ungeradem A gehören, durch einen glatten Kurvenzug.

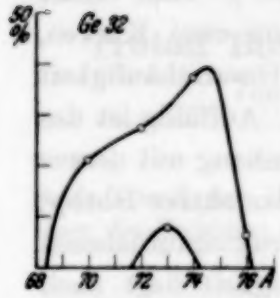


Fig. 4.

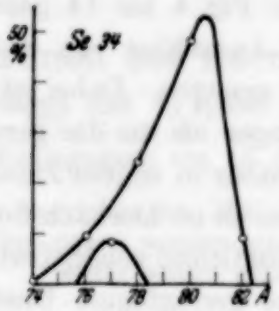


Fig. 5.

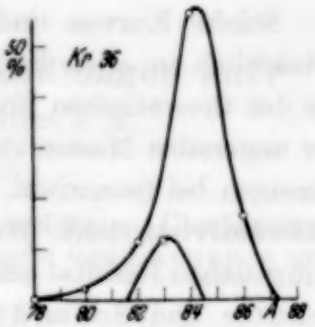


Fig. 6.

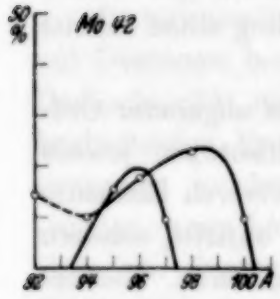


Fig. 7.

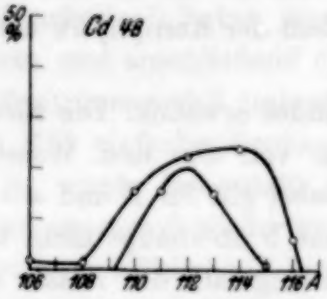


Fig. 8.

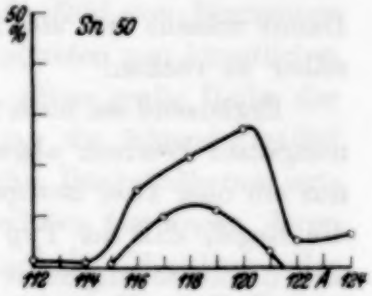


Fig. 9.

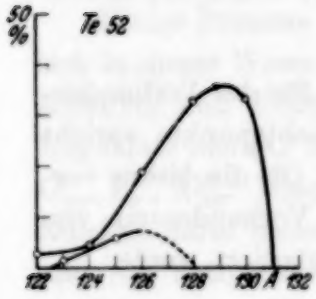


Fig. 10.

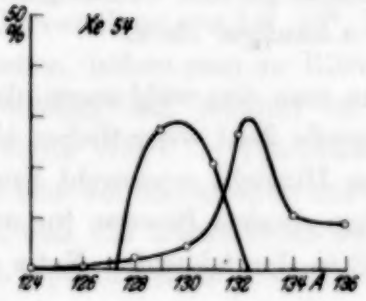


Fig. 11.

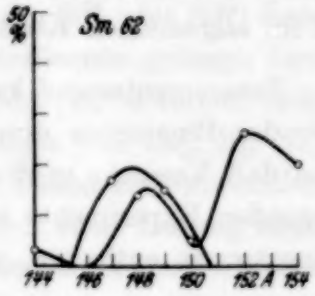


Fig. 12.

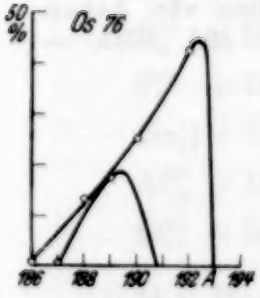


Fig. 13.

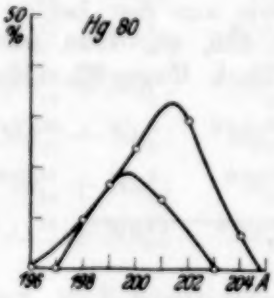


Fig. 14.

Fig. 4 bis 14.
Relative Häufigkeiten verschiedener Isotope, getrennt nach geraden und ungeraden Kernmassen (*A*).

Solche Kurven sind in den Fig. 4 bis 14 gezeichnet[1]). Man erhält tatsächlich in allen Fällen mit Ausnahme von Samarium zwei Kurven, die der theoretischen Forderung genügen. Dabei ist die Gesamthäufigkeit der ungeraden Massen stets geringer als die der geraden. Auffällig ist das Versagen bei Samarium, das offenbar in engem Zusammenhang mit dessen Radioaktivität steht. Wahrscheinlich ist hiernach Sm_{62}^{150} das aktive Isotop; zum gleichen Resultat gelangten auf Grund von Hyperfeinstrukturaufnahmen Schüler und Schmidt[2]). Eine geringfügige Unstimmigkeit liegt auch bei Molybdän vor; man würde eine geringere Häufigkeit von Mo_{40}^{92} erwarten. Ob die Störung auch hier durch eine natürliche Aktivität bedingt ist, wage ich nicht zu entscheiden. Sonst ist die Theorie verblüffend gut erfüllt. Damit scheint dies alte Problem der Kernphysik der Lösung einen Schritt näher zu rücken.

Ergänzend sei noch folgendes erwähnt. Die Elemente ungerader Ordnungszahl besitzen abgesehen von den drei Wasserstoffisotopen jeweils nur ein oder zwei Isotope. Dabei gilt für F und alle schwereren Elemente die Regel, daß der Typ Klasse *b* überhaupt nicht mehr auftritt, sondern alle Elemente ungerader Ordnungszahl der Klasse *d* angehören. Besitzt ein solches Element zwei Isotope, so unterscheiden sie sich um zwei Masseneinheiten, d. h. eben um ein Bineutron. Die Tendenz zur Bildung langer Isotopenserien ist auf die Kerne gerader Ordnungszahl beschränkt; hierbei ist im allgemeinen Klasse *a* häufiger als *c*.

Zusammenfassend kann man also wohl sagen, daß für das Vorhandensein des Bineutrons eine große Zahl wesentlicher Gesichtspunkte spricht und daß Versuche in dieser Hinsicht erwünscht sind. Ob die bisher vorliegenden Experimente schon direkte Beweise für das Vorhandensein von Bineutronen enthalten, soll in der folgenden Notiz diskutiert werden.

Frankfurt a. M., Institut f. theoret. Phys. d. Univ., den 14. April 1935.

---

[1]) Die benutzten Daten wurden entnommen aus F. W. Aston, Mass spectra and isotopes, Cambridge 1933, sowie aus den beiden Arbeiten von Aston in Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 46, 1934 und **149**, 396, 1935. — [2]) H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **92**, 148, 1934.

Treten Bineutronen bei Kernumwandlungen auf?

Von **S. Flügge** und **A. Krebs** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 16. April 1935.)

Auf Grund der in der vorstehenden Mitteilung ausgeführten Überlegungen über die Existenz des Bineutrons werden einige Versuche von Lawrence und Mitarbeitern gedeutet.

Die in der vorstehenden Notiz angestellten Betrachtungen über die mögliche Existenz eines „Bineutrons" Nn_0^2 geben einige Möglichkeiten zur Erklärung bisher nicht deutbarer Kernumwandlungsprozesse.

Lawrence und Mitarbeiter[1]) haben eine große Zahl von Elementen mit Deutonen beschossen und anschließend das Auftreten von künstlicher Radioaktivität unter Positronenzerfall festgestellt. Eine große Reihe der beobachteten Prozesse läßt einfache Deutungen zu, die folgendermaßen gewonnen wurden[2]): Es wurde festgestellt, welche Rückstoßkerne entstünden, wenn beim Zusammenstoß wieder zwei Teilchen fortfliegen, deren eines ein Proton, Neutron, α-Teilchen, Lichtquant (!), Negatron oder Positron ist. Es wurden dann ausgeschieden 1. alle stabilen Kerne, 2. Kerne, die zur Negatronenemission neigen, und 3. Kerne, deren Halbwertszeit bekannt ist und in Widerspruch zu der angegebenen steht.

Einige Prozesse (Umwandlung von Li_3^6, O_8^{16}, Mg_{12}^{24}, Si_{14}^{28} oder Si_{14}^{29}) lassen sich in dieser Weise deuten, indem man zu Rückstoßkernen gelangt, deren Existenz und Positronenaktivität bekannt ist oder zu erwarten steht. Ungeklärt bleiben in dieser Weise die Umwandlungen von Be_4^9, B_5, Na_{11}^{23}, Cl_{17}, F_9^{19}, Al_{13}^{27}. Nimmt man an, daß in allen diesen Fällen die Umwandlung lediglich darin besteht, daß das auftreffende Deuton seine Ladung abgibt und mit antiparallelen Spinen seiner konstituierenden Elementarteilchen als Bineutron weiterfliegt, so lassen sich diese Prozesse sämtlich deuten in der folgenden Form:

$$\begin{aligned}
&Be_4^9 + D_1^2 \rightarrow {}^*B_5^9 + Nn_0^2; && {}^*B_5^9 \rightarrow Be_4^9 + \varepsilon_{+1}^0 && (T \approx 9^{\mathrm{m}}),\\
&B_5^{11} + D_1^2 \rightarrow {}^*C_6^{11} + Nn_0^2; && {}^*C_6^{11} \rightarrow B_6^{11} + \varepsilon_{+1}^0 && (T \approx 2^{\mathrm{m}}),\\
&F_9^{19} + D_1^2 \rightarrow {}^*Ne_{10}^{19} + Nn_0^2; && {}^*Ne_{10}^{19} \rightarrow F_9^{19} + \varepsilon_{+1}^0 && (T \approx 40^{\mathrm{s}}),\\
&Na_{11}^{23} + D_1^2 \rightarrow {}^*Mg_{12}^{23} + Nn_0^2; && {}^*Mg_{12}^{23} \rightarrow Na_{11}^{23} + \varepsilon_{+1}^0 && (T \approx 2^{\mathrm{m}}),\\
&Al_{13}^{27} + D_1^2 \rightarrow {}^*Si_{14}^{27} + Nn_0^2; && {}^*Si_{14}^{27} \rightarrow Al_{13}^{27} + \varepsilon_{+1}^0 && (T \approx 3^{\mathrm{m}}),\\
&Cl_{17}^{35} + D_1^2 \rightarrow {}^*Ar_{18}^{35} + Nn_0^2; && {}^*Ar_{18}^{35} \rightarrow Cl_{17}^{35} + \varepsilon_{+1}^0 && (T \approx 13^{\mathrm{m}}).
\end{aligned}$$

---

[1]) M. C. Henderson, M. S. Livingston u. E. O. Lawrence, Phys. Rev. **45**, 428, 1934. — [2]) Phys. ZS., im Druck.

Von den erhaltenen radioaktiven Elementen sind bisher bekannt: $^{*}B_5^9$ (Halbwertszeit „einige Minuten“)[1]), $^{*}C_6^{11}$ (Halbwertszeit 2^m oder 20^m)[2]), $^{*}Si_{14}^{27}$ (Halbwertszeit $2{,}5^m$)[3]); für die Existenz von $^{*}Ne_{10}^{19}$, $^{*}Mg_{12}^{23}$ und $^{*}Ar_{18}^{35}$ als positronenaktiven Elementen besteht nach den a. a. O.[4]) von uns angestellten Überlegungen eine erhebliche Wahrscheinlichkeit.

Es ist möglich, daß Bineutronen auch an anderer Stelle schon beobachtet worden sind. Walke[5]) hat darauf hingewiesen, daß die Emission neutraler Korpuskeln von etwa 16 MV, wie sie bei Beschuß von Be_4^9 mit α-Teilchen von Kurie[6]) und Harkins, Gans und Newson[7]) beobachtet wurde, nur dann in Einklang zu bringen ist mit den durch Vernichtung der Massendefekte im Höchstfalle freiwerdenden Energiebeträgen, wenn man diesen Korpuskeln die Masse 2 zuschreibt. Experimente, die entweder durch Untersuchung der bei den obigen Prozessen emittierten Bineutronen oder durch chemische Untersuchung der gebildeten radioaktiven Substanz eine Entscheidung gestatten, wären hiernach außerordentlich wünschenswert.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik und Institut für physikalische Grundlagen der Medizin der Universität, den 14. April 1935.

---

[1]) L. Meitner, Naturwissensch. **22**, 420, 1934. — [2]) M. C. Henderson, M. S. Livingston und E. O. Lawrence, Phys. Rev. **45**, 428, 1934: H. R. Crane u. C. C. Lauritsen, ebenda **45**, 430, 1934. — [3]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **198**, 559, 1934; Journ. de phys. et le Radium (7) **5**, 153, 1934. — [4]) Phys. ZS., im Druck. — [5]) H. Walke, Nature **132**, 242, 1933. — — [6]) F. N. D. Kurie, Phys. Rev. **43**, 771, 1933. — [7]) W. D. Harkins, D. M. Gans u. H. M. Newson, ebenda **43**, 584, 1933.

Neue Bandensysteme des Kupferhydrids.

Von **Tage Heimer** in Stockholm.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. April 1935.)

Im ultravioletten Gebiet des Spektrums des Kupferhydrids sind zwei neue Bandensysteme $^1\Pi - {}^1\Sigma$ gefunden und analysiert.

§ 1. Die Kupferhydridbanden sind früher untersucht worden sowohl in Absorption als in Emission[1]). Durch die Untersuchungen von Heimer und Verfasser[2]) sind die Kernschwingungsniveaus des früher bekannten $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$-Systems erweitert und außerdem noch ein zweites Elektronensystem $^1\Sigma^{**} - {}^1\Sigma$ gefunden, wodurch ein neuer aktivierter $^1\Sigma^{**}$-Term festgelegt wurde. Ein solcher $^1\Sigma$-Term wurde auch von Hulthén und Zumstein[3]) wegen Analogie mit dem Goldhydrid erwartet. Die Erzeugung der Banden durch Verwendung eines Lichtbogens mit negativer Kohlenelektrode und mit einer Legierung von Wismut und Kupfer als positiver Elektrode ist früher in dieser Zeitschrift[2]) beschrieben.

§ 2. Durch erweiterte Untersuchungen sind zwei neue Banden in dem $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$-System, drei in dem $^1\Sigma^{**} - {}^1\Sigma$-System und außerdem noch fünf andere Banden gefunden und analysiert. Die fünf letzten Banden haben alle denselben Endzustand wie die früher bekannten Bandensysteme. Da diese fünf Banden aus einfachen P-, Q- und R-Zweigen bestehen, wobei die Intensitätsfolge $Q > R > P$ ist, werden diese Banden als einem $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Übergang gehörend gedeutet. Die Isotopieaufspaltung, die von den beiden Kupferisotopen 63 und 65 verursacht ist, tritt auch in diesen neuen Banden deutlich hervor, ist aber wegen ungenügender Auflösung nicht Gegenstand einer Isotopieanalyse geworden.

§ 3. In der Tabelle 1 sind die gemessenen Linien der neuen Banden des $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$-Systems, in der Tabelle 2 die Banden des $^1\Sigma^{**} - {}^1\Sigma$-Systems und schließlich in den Tabellen 3 bis 5 die Linien der $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Banden zusammengestellt worden. In die Tabelle 6 sind die Kombinationsdiffe-

---

[1]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **20**, 170, 1923; E. Bengtsson, ebenda, S. 229; H. Stücklen, ebenda **34**, 562, 1925; E. Hulthén u. R. V. Zumstein, Phys. Rev. **28**, 13, 1926; E. Bengtsson u. E. Hulthén, Trans. Faraday Soc. **25**, 751, 1929; A. Heimer u. T. Heimer, ZS. f. Phys. **84**, 222, 1933. — [2]) A. Heimer u. T. Heimer, l. c. — [3]) E. Hulthén u. R. V. Zumstein, l. c.

renzen der drei neuen $^1\Pi$-Kernschwingungszustände eingeführt. Durch die Analyse der Banden sind drei neue Niveaus, dem $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Übergang gehörend, festgelegt worden. Wegen der Größe der $\Delta G\,(v + \frac{1}{2})$-Werte werden zwei von diesen Niveaus einem $^1\Pi^*$-Term und das dritte Niveau einem $^1\Pi^{**}$-Term zugeschrieben. Vorläufig wird angenommen, daß die beiden ersten Niveaus die Kernschwingungsniveaus $v = 0$ und $v = 1$ sind, und daß das Niveau des $^1\Pi^{**}$-Terms das Kernschwingungsniveau $v = 0$ ist. In die Fig. 1 ist das Niveauschema der fünf Elektronenzustände mit den Werten

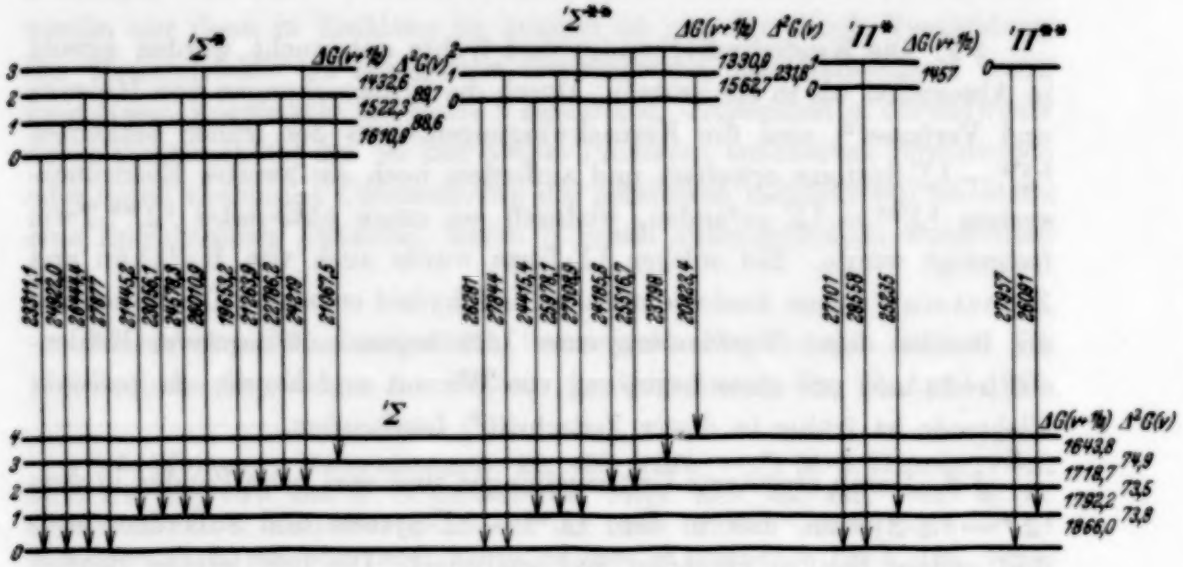


Fig. 1.

ν_0, $\Delta G\,(v + \frac{1}{2})$ und $\Delta^2 G\,(v)$ eingetragen. In die Tabellen 7 bis 10 sind die Kernschwingungsdiagramme der verschiedenen Elektronenzustände eingeführt. Die aus den Rotationstermdifferenzen berechneten Konstanten der $^1\Pi$-Zustände sind in der Tabelle 11 zusammengestellt.

Ähnliche Unregelmäßigkeiten in den Kurven $\Delta_2 F/J + \frac{1}{2}$ als Funktion von $J\,(J + 1)$ wie für die beiden aktivierten $^1\Sigma$-Zustände sind auch für die aktivierten $^1\Pi$-Zustände ($v = 1$ in $^1\Pi^*$ und $v = 0$ in $^1\Pi^{**}$) wiederzufinden.

Die Bandenkonstanten der $^1\Pi$-Zustände und der Dissoziationswert des $^1\Pi^*$-Terms sind in die Tabelle 12 eingetragen.

Die λ-Aufspaltung ist für die beiden $^1\Pi$-Zustände bestimmt worden und in der Tabelle 13 aufgeführt. Auf graphischem Wege sind die γ-Werte in der Formel $\Delta T_{de}(J) = \gamma \cdot J\,(J + 1)$ bestimmt und dabei sind die in Tabelle 14 wiedergegebenen Werte erhalten.

Tabelle 1. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$.

J	λ 3586 (3 — 0)		J	λ 4127 (3 — 2)	
	R	P		R	P
0	27888,74		11	24186,58	
1	97,24	27861,44	12	69,17	
2	901,32	41,93		69,59	
3	01,32	18,75	13	49,87	
4	898,02	791,62	14	27,18	23784,49
5	91,23	61,03	15		37,56
6	80,57	26,84			38,26
7	66,79	689,32	16	076,13	689,00
8	49,47	47,97		76,53	89,72
9	29,15	03,55	17	46,70	38,38
10	05,55	555,94			39,14
11	779,06	05,56	18	15,81	585,72
12	49,61	452,31			86,44
13	16,68	396,32	19	23980,49	31,12
14	680,73	37,59		80,99	31,84
15		275,96	20	43,25	475,05
16		11,53		43,86	
			21	03,84	15,29

Tabelle 2. $^1\Sigma^{**} - {}^1\Sigma$.

J	λ 3804 (0 — 0)		J	λ 3590 (1 — 0)		J	λ 4200 (2 — 3)	
	R	P		R	P		R	P
0	26294,53		9	27803,49		3	23825,11	23747,42
1	304,73	26266,12	10	778,33	27531,76	4	24,08	24,34
2	11,50	47,68	11	48,24	480,32	5	19,97	698,32
3	16,41	26,56	12	13,88	25,12	6	12,75	69,38
4	18,01	02,71	13	675,24	365,60	7	02,26	37,47
5	16,93	176,08	14	32,24	02,14	8	788,69	02,51
6	12,98	46,74	15	584,96	234,56	9	71,75	563,10
7	06,21	14,92	16	33,78	163,15	10	51,78	23,75
8	296,53	080,33	17	477,92	087,89	11	28,31	479,87
9	83,80	43,01	18	18,28	08,71	12	01,97	32,83
10	67,62	03,08	19	354,25	26925,69	13	671,20	383,10
11		25960,40	20	285,79	839,20			
12		14,64	21	13,66				
13		864,09	22	135,85				
				36,35				

§ 4. Der ν_0-Wert und der erhaltene Dissoziationswert des $^1\Pi^*$-Terms deutet mit größter Wahrscheinlichkeit darauf hin, daß die Dissoziationsgrenze dieses $^1\Pi$-Terms an den ^2D-Term des Kupferatoms verlegt werden muß. Da nur ein Kernschwingungsniveau des anderen $^1\Pi^{**}$-Terms bisher bekannt ist, ist es nicht möglich, den Dissoziationswert dieses Elektronenterms zu berechnen. Der ν_0-Wert, der wenigstens vorläufig als 0—0-Bande

betrachteten Bande des $^1\Pi^{**} - {}^1\Sigma$-Systems, liegt aber in der Nähe von dem ν_0-Wert der 0—0-Bande des $^1\Pi^* - {}^1\Sigma$-Systems, weshalb man vermuten kann, daß auch die Dissoziationsgrenze dieses Terms an dem ^2D-Term liegt. In welchen von den beiden Termen $^2D_{5/2}$ und $^2D_{3/2}$ der eine und der andere $^1\Pi$-Term dissoziiert wird, ist aber vorläufig unmöglich zu sagen.

Tabelle 3. λ 3689. $^1\Pi^* - {}^1\Sigma$. (0 — 0).

J	R	P	Q	J	R	P	Q
1	27123,91		27098,36	14	26988,79	26629,82	26797,88
2	30,93	27067,31	92,60	15	58,01	576,10	54,56
3	34,75	45,78	83,89	16	24,24	19,91	08,36
4	36,35	21,85	72,36	17	887,56		659,31
5	34,75	26994,80	57,89	18	47,98		07,19
6	30,18	65,15	40,58	19	05,46		552,28
7	22,70	32,76	20,31	20	760,00		494,52
8	12,32	897,49	26997,16	21	11,55		33,61
9	099,04	59,53	71,14	22	660,22		369,54
10	82,91	19,13	42,46	23	05,73		02,76
11	63,72	775,72	10,47	24	548,30		
12	41,71	29,67	875,77	25	487,75		
13	16,72	681,01	38,30				

Tabelle 4. $^1\Pi^* - {}^1\Sigma$.

J	λ 3501 (1 — 0)			λ 3962 (0 — 1)		
	R	P	Q	R	P	Q
4			28520,94			
5	28577,20		03,04			
6	68,30		481,41			
7	56,27		56,33			
8	40,10	28335,80	27,66			
9	20,95	293,03	395,41			
10	498,26	46,67	59,63			
11	72,00	197,31	20,28	25230,81		25077,73
12	42,58		277,41	14,78	24902,46	48,65
13	09,98	089,31	31,21	196,05	860,35	17,62
14	374,31	30,74	181,79	75,61	16,56	24984,74
15	35,80	27969,47	29,24	51,81	769,85	48,35
16	294,79	05,09	073,99			
17	51,78	838,52	17,98	097,80	670,89	869,51
18	07,02	769,77		67,13		26,37
19	161,04			34,06		780,81
20	13,67			24998,61		32,83
21	063,45			60,19		682,25
22	11,52			19,81		29,18
23				876,69		573,33
24				30,94		15,52

Tabelle 5. $^1\Pi^{**} - {}^1\Sigma$.

J	λ 3576 (0 − 0)			λ 3832 (0 − 1)		
	R	P	Q	R	P	Q
1			27953,85			26087,95
2			46,58			81,78
3	27985,01		35,21	26122,06		72,42
4	83,26	27874,19	21,18	22,06		60,14
5	78,11	44,72	03,36	19,38		44,61
6	69,47	11,83	881,96	14,15		26,21
7	57,56	775,91	57,20	05,38	25923,76	04,99
8	42,50	36,80	29,15	094,63	888,64	25980,99
9	24,26	694,53	797,95	80,33	50,78	54,31
10	02,91	49,07	63,49	64,33	10,46	24,80
11	878,51	00,85	26,05	45,39	767,90	892,96
						93,48
12	51,08	549,80	685,58	23,96	22,14	58,48
						59,07
13	20,67	495,97	42,24	25999,87	675,19	21,61
						22,24
14	787,51	39,44	595,97	74,04	25,52	782,36
						82,97
15	51,38	380,29	47,01	45,33	574,05	40,83
				45,90		41,47
16	12,48		495,11	14,64	20,25	696,97
				15,11		97,61
17	670,80		40,58	881,11	464,41	50,90
				81,72		51,49
18	25,86		383,11	45,60	06,80	02,51
				46,15		03,24
19	579,23		22,85	07,91		551,53
				08,48		52,22
20	29,27		258,54	767,90		497,08
				68,44		97,69
21	477,92					
22	21,61					
23	363,66					
24	02,80					

Tabelle 6. $\Delta_2 F(J) = F(J+1) - F(J-1)$.

J	$^1\Pi^*$		$^1\Pi^{**}$	J	$^1\Pi^*$		$^1\Pi^{**}$
	v = 0	v = 1	v = 0		v = 0	v = 1	v = 0
2	63,62			11	288,00		277,66
3	88,97			12	312,04	382,69	301,28
4	114,50		109,07	13	335,71	411,84	324,70
5	139,95		133,39	14	358,97	440,51	348,07
6	165,03		157,64	15	381,91	469,22	371,09
7	189,94	232,50	181,65	16	404,33	497,28	394,39
8	214,83	263,24	205,70	17		525,02	416,70
9	239,54	293,43	229,73	18			438,80
10	263,78	323,64	253,84				

Tabelle 7. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$.

v'' \ v'	0	1	2	3
0	23 311,1	24 922,0	26 444,4	27 877
1	21 445,2	23 056,1	24 578,3	26 010,9
2	19 653,2	21 263,9	22 786,2	24 219
3			21 067,5	

Tabelle 8. $^1\Sigma^{**} - {}^1\Sigma$

v'' \ v'	0	1	2
0	26 281	27 844	
1	24 415,4	25 978,1	27 308,9
2		24 185,8	25 516,7
3			23 798
4		20 823,4	

Tabelle 9. $^1\Pi^* - {}^1\Sigma$.

v'' \ v'	0	1
0	27 101	28 558
1	25 235	

Tabelle 10. $^1\Pi^{**} - {}^1\Sigma$.

v'' \ v'	0
0	27 957
1	26 091

Tabelle 11.

Elektronenzustand	v	B_v	D_v
Erregter Zustand $^1\Pi^*$	0	6,383	— 0,000 466
	1	6,056	— 0,000 319
Erregter Zustand $^1\Pi^{**}$	0	6,070	— 0,000 125

Tabelle 12.

Elektronenzustand	B_e	α_e	$r_e \cdot 10^8$	ν_e	ω_e	$\omega_e x_e$	D cm^{-1}
Erregter Zustand $^1\Pi^*$	6,547	0,327	1,684	~27264	~1568	~54,8	~11000
Erregter Zustand $^1\Pi^{**}$	—	—	($r_0 = 1{,}749$)	($\nu_0 = 27957$)	—	—	—

Tabelle 13. Die λ-Aufspaltung.

J	$^1\Pi^*$		$^1\Pi^{**}$	J	$^1\Pi^*$		$^1\Pi^{**}$
	$v=0$	$v=1$	$v=0$		$v=0$	$v=1$	$v=0$
2	0,22			10	5,90	15,7	14,47
3	0,35			11	7,15		
4	0,90			12	8,65	22,3	19,06
5	1,43			13	10,36	27,7	21,42
6	2,05		6,71	14	12,45	32,7	24,90
7	2,72		8,04	15	15,00	37,7	27,78
8	3,55	10,06	10,11	16		41,3	31,18
9	4,80	12,58	11,68	17			34,50

Im Bandenspektrum des Goldhydrids sind die zwei aktivierten $^1\Sigma$-Terme, die den beiden $^1\Sigma$-Termen des Kupferhydrids entsprechen, früher gefunden und auch den beiden Atomtermen $^2D_{5/2}$ und $^2D_{3/2}$ zugeschrieben. Man kann daher, mit Rücksicht auf die ähnliche Struktur der Cu-, Ag- und Au-Hydride, erwarten, daß auch AgH und AuH zwei $^1\Pi$-Terme haben, die den gefundenen $^1\Pi$-Termen des CuH-Moleküls entsprechen.

Tabelle 14.

	$^1\Pi^*$		$^1\Pi^{**}$
	$v=0$	$v=1$	$v=0$
γ	0,022	0,060	0,055

Eine Untersuchung des Bandenspektrums des Kupferdeutrids ist angefangen und kann hoffentlich u. a. näheren Bescheid betreffs einiger in dieser Arbeit erwähnten Fragen geben. Im roten Gebiet des Spektrums des Kupferhydrids sind einige diffuse Banden gefunden. Diese Banden sind gemessen, haben aber bisher nicht analysiert werden können. Auch diese Banden sind Gegenstand näherer Untersuchungen.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Hulthén danke ich herzlich für sein liebenswürdiges Entgegenkommen während der Arbeit.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, April 1935.

Über das Bandenspektrum des Wismuthydrids.

Von **Alf Heimer** in Stockholm.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1935.)

Im Bandenspektrum des Wismuthydrids sind drei Bandensysteme gefunden, ein $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$- und ein $^1\Sigma^* - {}^1\Pi$-System, die gemeinsamen Anfangszustand haben, und ein $^1\Sigma_x - {}^1\Sigma_y$-System, welches mit den anderen Systemen nicht kombiniert. In $^1\Sigma$ und in $^1\Pi$ sind die drei ersten Kernschwingungsniveaus und in $^1\Sigma^*$ die zwei ersten Kernschwingungsniveaus festgestellt worden. Im $^1\Sigma_x - {}^1\Sigma_y$-System sind das gefundene Kernschwingungsniveau des Anfangszustandes als $v = 0$ und die beiden Kernschwingungsniveaus des Endzustandes als $v = 0$ und $v = 1$ bezeichnet. Die Dissoziationswerte sind berechnet und die λ-Aufspaltung ist untersucht worden.

§ 1. Beim Benutzen eines Lichtbogens in Wasserstoffatmosphäre fanden Hulthén und Verfasser[1]) eine Bande in der Nähe der Wismutlinie λ 4722. Dabei wurde Kohle als obere Elektrode verwendet, während die untere Elektrode aus einer eisernen mit Wismutmetall gefüllten Schale bestand. Der Wasserstoffdruck war 10 bis 20 mm Hg. Wegen Verunreinigungen, zunächst durch die Kohlenelektrode verursacht, war es aber unmöglich, die Banden mit größerer Intensität rein zu erhalten, weshalb der Lichtbogen gegen ein Geißler-Rohr ausgetauscht wurde. Bei den ersten Versuchen wurde das Rohr mit Gleichstrom von etwa 1200 Volt Spannung und einer Stromstärke von etwa 0,5 Amp. gespeist. Bei den späteren Versuchen[2]) ist aber Wechselstrom von 3000 Volt Spannung benutzt. Das Geißler-Rohr war aus Quarz und bestand aus einer Kapillare, die ungefähr 15 cm lang und an jedem Ende in eine kugelförmige Schale ausgeblasen war. Die eine Schale wurde als Behälter für das Wismutmetall benutzt, welches beim Betrieb im geschmolzenen Zustand bei einer Temperatur von etwa 900° C gehalten wurde. Der Wasserstoff durchströmte dauernd die Kapillare in der Richtung von dem Wismutbehälter nach der leeren Schale, und während des Versuches destillierte das Metall allmählich in die letztgenannte Schale über. Die Intensität der Banden wurde hierdurch beträchtlich erhöht, wodurch die meisten Banden mit hoher Dispersion (1 Å/mm in der zweiten Ordnung des hiesigen großen Konkavgitters) photographiert werden konnten. Einige Banden im ultraroten Gebiet und einige Banden im grünen Gebiet des Spektrums konnten nur in einem lichtstarken Plangitter (Dispersion 5 Å/mm) erhalten werden.

---

[1]) A. Heimer u. E. Hulthén, Nature **127**, 557, 1931. — [2]) E. Hulthén u. A. Heimer, ebenda **129**, 399, 1932.

§ 2. Die Banden, die im blauen Gebiet des Spektrums liegen, haben einfache *P*- und *R*-Zweige mit wohl aufgelösten Linien und werden demgemäß einem Übergang $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ im BiH-Molekül zugeschrieben. Fünf Banden dieses Bandensystems sind gemessen und analysiert worden. Fig. 1 zeigt die 0—0-Bande des Systems. Zwischen den Linien der 0—0-Bande sind auch die Linien der 1—1-Bande sichtbar. Die im roten Teil des Spektrums liegenden Banden haben einfache *P*-, *Q*- und *R*-Zweige und gehören einem $^1\Sigma^* - {}^1\Pi$-System mit demselben Anfangszustand an wie das blaue System. Die Zahl der analysierten Banden ist hier vier. In der 0—0-Bande dieses Systems deuten gewisse Zeichen darauf hin, daß eine Hyperfeinstruktur existiert, die dem Kernspin des Wismutatoms zugeschrieben werden könnte. Um eine Entscheidung betreffs der Existenz der Hyperfeinstruktur zu erlangen, ist es aber notwendig, die Banden mit größerer Auflösung zu erhalten. Dies Bandensystem sowohl als auch das entsprechende System des Wismutdeutrids ist deswegen Gegenstand weiterer Untersuchungen von Hulthén und Verfasser.

Im grünen Gebiet des Spektrums liegen zwei Banden mit nur wenigen Linien, einem Übergang $^1\Sigma_g - {}^1\Sigma_u$ gehörend. Diese beiden Banden kombinieren nicht mit den früher genannten Bandensystemen, weshalb es in Frage gestellt werden kann, ob diese Banden überhaupt dem Wismutmolekül zugehören. Als eventuelle Verunreinigungen des Wismutmetalles kommen in erster Linie Arsenik und Antimon in Frage. Untersuchungen mit diesen Metallen sind deshalb unter denselben Bedingungen (in Wasserstoffatmosphäre) angestellt worden, aber es wurde dabei keine

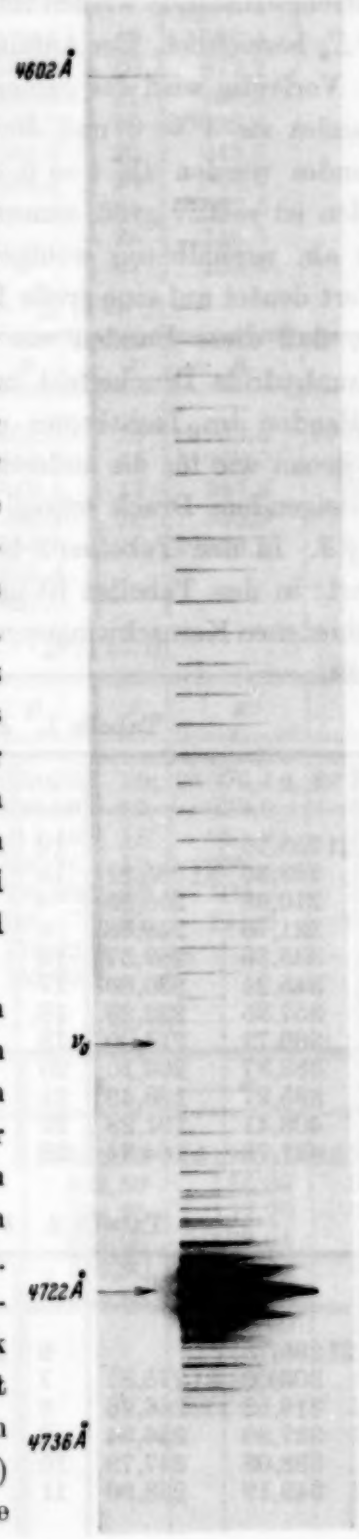


Fig. 1. Spektrogramm der 0 — 0-Bande λ 4698 des BiH-Moleküls. Die Linien der 1 — 1-Bande λ 4697 sind auch sichtbar. Die Aufnahme zeigt deutlich sowohl den Intensitätsverlauf als auch die Nullage ν_0.

Spur der betreffenden Banden beobachtet. Die Banden werden deshalb, obwohl mit Vorbehalt, dem Wismutmolekül zugeschrieben. Die beiden Elektronenzustände werden im Anfangszustand als $^1\Sigma_z$ und im Endzustand als $^1\Sigma_v$ bezeichnet. Der Anfangszustand ist für die beiden Banden gemeinsam. Vorläufig wird das gemeinsame Kernschwingungsniveau des Anfangszustandes als $V = 0$ und die beiden Kernschwingungsniveaus des Endzustandes werden als $v = 0$ und $v = 1$ bezeichnet. Die Intensität der Banden ist relativ groß, nimmt aber mit steigender Rotationsquantenzahl stark ab, weshalb nur wenige Linien auftreten. Dies nebst dem großen r_0-Wert deutet auf eine große Instabilität des Moleküls hin. Da es denkbar wäre, daß diese Banden wie die bekannten Banden im Spektrum des Calciumhydrids Druckeffekt zeigen könnten, wurden Versuche angestellt, die Banden im Lichtbogen unter veränderlichem Druck aufzunehmen, aber genau wie für die anderen Wismuthydridbanden nahm die Intensität mit steigendem Druck schnell ab.

§ 3. In den Tabellen 1 bis 9 sind die gemessenen Bandenlinien aufgeführt; in den Tabellen 10 und 11 sind die Kombinationsdifferenzen der verschiedenen Kernschwingungszustände der drei Bandensysteme zusammengestellt.

Tabelle 1. λ 4698. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (0 — 0).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
0	21288,75		12	21435,36	21177,77	24	21611,16	21123,75
1	299,46	21268,21	13	449,12	171,41	25	626,47	121,22
2	310,49	258,38	14	463,10	165,57	26	641,86	119,00
3	321,78	248,88	15	477,27	159,92	27	657,23	117,02
4	333,38	269,37	16	491,61	154,69	28	672,56	115,29
5	345,24	230,80	17	506,12	149,71	29	687,83	113,79
6	357,35	222,23	18	520,77	145,07	30	703,05	112,51
7	369,72	214,00	19	535,57	140,75	31	718,3	111,47
8	382,37	206,10	20	550,50	136,72	32	733,3	110,63
9	395,27	198,49	21	565,55	133,05	33	748,1	109,97
10	408,41	191,28	22	580,67	129,65			
11	421,76	184,34	23	595,88	126,56			

Tabelle 2. λ 4697. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (1 — 1).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
0	21295,75		6	21360,48	21230,27	12	21431,51	21183,45
1	306,00	21275,87	7	371,91	221,83	13	443,80	
2	316,52	266,26	8	383,53	213,64	14	456,17	
3	327,20	256,94	9	395,27	205,74	15	468,61	
4	338,08	247,79	10	407,26	198,10	16	481,12	
5	349,19	238,90	11	419,31	190,64	17	493,64	
						18	506,12	

Tabelle 3. λ 5089. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (0 — 1).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
1	19664,4		10	19789,1	19572,1	19	19956,4	
2	675,7	19623,2	11	805,7	568,5	20	977,2	
3	687,8	614,8	12	822,7	565,6	21	998,5	
4	700,8	606,5	13	840,7	563,1	22	20020,4	
5	713,9	591,8	14	858,7	561,2	23	042,3	
6	728,0	592,9	15	877,5	559,5	24	064,5	
7	742,4	586,9	16	896,4		25	087,3	
8	757,3	581,5	17	915,8		26	110,3	
9	773,0	576,7	18	936,0		27	133,6	

Tabelle 4. λ 5071. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (1 — 2).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
1	19733,9		8	19822,7	19652,6	15	19932,5	19627,2
2	745,4		9	836,9	647,2	16	950,0	625,5
3	757,3		10	852,0	642,4	17	967,2	623,9
4	768,9	19678,6	11	867,2	638,1	18	985,2	
5	781,8	671,4	12	882,8	634,6	19	20003,0	
6	795,0	664,4	13	899,1	631,4			
7	808,4	658,4	14	915,8	629,0			

Tabelle 5. λ 4361. $^1\Sigma^* - {}^1\Sigma$ (1 — 0).

J	R	P	J	R	P	J	R	P
0	22931,5		8	23008,60	22838,70	16	23076,4	22752,24
1	941,46	22911,3	9	017,71	828,10	17	083,9	741,21
2	951,39	901,03	10	026,67	817,46	18	091,0	729,9
3	961,16	890,85	11	035,48	806,76	19	098,1	718,6
4	970,85	880,52	12	044,09	796,00	20	104,6	707,1
5	980,47	870,14	13	052,45	785,47	21	111,0	695,5
6	989,96	859,72	14	060,68	774,32			
7	999,34	849,24	15	068,6	763,35			

Tabelle 6. λ 6118. $^1\Sigma^* - {}^1\Pi$ (0 — 0).

J	R	P	Q	J	R	P	Q
1	16362,07	16330,69	16342,12	15	16512,83	16195,57	16353,87
2	373,13	321,09	342,29	16	523,59	186,65	355,40
3	383,79	310,99	342,47	17	534,25	177,70	356,97
4	394,47	300,76	342,81	18	544,60	169,04	358,62
5	405,16	290,66	343,35	19	555,30	160,45	360,33
6	415,85	280,69	343,98	20	565,83	152,05	362,07
7	426,59	270,81	344,70	21		143,60	363,83
8	437,38	261,06	345,53	22		140,74	365,69
9	448,17	251,38	346,46	23		135,46	367,52
10	458,97	241,80	347,48	24			369,40
11	469,77	232,52	348,60	25			371,24
12	480,55	222,95	349,79	26			373,11
13	491,34	213,70	351,08	27			374,92
14	502,14	204,54	352,46				

Tabelle 7. λ 6814. $^1\Sigma^* - {}^1\Pi$ (0 — 1).

J	R	P	Q	J	R	P	Q
1	14693,8	14662,5	14672,7	16	14896,7	14559,8	14728,4
2	704,8	652,9	673,8	17	912,7	556,3	735,3
3	716,4	643,6	675,1	18	928,8	553,3	742,6
4	728,4	634,8	676,8	19	945,3	550,6	750,2
5	740,6	626,2	678,9	20	962,1	548,3	758,2
6	753,1	618,1	681,1	21	979,1	546,6	766,3
7	766,2	610,4	683,9	22	996,3	545,3	775,3
8	779,4	603,1	685,7	23	15013,5	544,4	784,3
9	792,9	596,3	691,2	24	031,3	543,9	793,7
10	806,9	589,8	695,3	25	049,2	543,9	803,4
11	821,2	583,7	699,9	26			813,4
12	835,7	578,1	704,8	27			823,8
13	850,5	572,9	710,1	28			834,4
14	865,6	568,1	715,8	29			844,9
15	881,0	563,7	722,0				

Tabelle 8. λ 6792. $^1\Sigma^* - {}^1\Pi$ (1 — 2).

J	R	P	Q	J	R	P	Q
2	14749,0	14698,7	14718,8	12	14871,6	14623,4	14745,6
3	760,2	689,7	720,2	13	886,4	618,1	750,2
4	771,4	681,1	721,5	14	902,0	612,6	755,1
5	782,9	672,7	723,3	15	917,3	607,7	760,2
6	794,8	664,4	725,4	16		603,1	766,2
7	806,9	656,7	728,0	17		598,8	771,4
8	819,4	649,4	730,8	18		595,2	
9	832,1	642,4	734,0	19		591,5	
10	844,9	635,8	737,6	20		588,5	
11	858,1	629,4	741,4				

Tabelle 9. $^1\Sigma_x - {}^1\Sigma_y$.

J	λ 4842 (0 — 0)		λ 5171 (0 — 1)	
	R	P	R	P
0	20654,7		19340,9	
1	661,7	20638,4	348,3	19325,0
2	667,5	628,9	355,1	316,1
3	672,4	618,6	360,5	306,5
4	676,4	607,2	365,4	296,5
5	679,7	594,9		285,8
6		581,7		275,0

§ 4. Durch die Analyse der Banden sind die zwei ersten Kernschwingungsniveaus im $^1\Sigma^*$-Zustand, die drei ersten Kernschwingungsniveaus im $^1\Sigma$-Zustand und die drei ersten Kernschwingungsniveaus im $^1\Pi$-Zustand festgelegt worden. Fig. 2 zeigt das Niveauschema dieser drei Elektronenzustände. Da die beiden Banden im grünen Gebiet des Spektrums

nicht mit den übrigen Wismutbanden kombinieren, haben diese zwei Elektronenzustände nicht in das Niveauschema eingeordnet werden können. Die aus den Rotationstermdifferenzen berechneten Konstanten sind in der Tabelle 12 wiederzufinden.

Tabelle 10. $\Delta_2 F(J) = F(J+1) - F(J-1)$.

J	$^1\Sigma^*$		$^1\Sigma$			$^1\Pi$		
	$v=0$	$v=1$	$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=0$	$v=1$	$v=2$
1	31,25	30,13	30,37	29,49				
2	52,11	50,31	50,60	49,06		51,08	50,2	
3	72,90	70,29	70,85	68,73		72,37	70,0	67,9
4	93,71	90,31	91,00	88,30	85,9	93,13	90,2	87,5
5	114,44	110,31	111,14	107,81	104,5	113,78	110,3	107,0
6	135,12	130,23	131,24	127,36	123,4	134,35	130,2	126,2
7	155,72	150,09	151,26	146,84	142,4	154,79	150,0	145,4
8	176,27	169,90	171,24	166,17	161,2	175,21	169,9	164,5
9	196,78	189,57	191,12	185,43	180,3	195,58	189,6	183,6
10	217,13	209,19	210,94	204,63	198,8	215,85	209,2	202,7
11	237,42	228,70	230,66	223,81	217,4	236,02	228,8	221,5
12	257,59	248,08	250,01	242,6	235,8	256,07	248,3	240,0
13	277,71	266,98	269,78	261,5	253,8	276,01	267,6	259,0
14	297,53	286,36	289,15		271,9	295,77	286,8	278,7
15	317,35	305,2	308,41		290,3	315,49	305,8	298,9
16	336,92	324,2	327,56		308,6	335,13	324,7	318,5
17	356,41	342,7	346,54			354,55	343,4	
18	375,70	361,1	365,37			373,80	362,1	
19	394,82	379,5	384,05			392,55	380,5	
20	413,78	397,5	402,52			411,70	398,7	
21	432,50	415,5	420,85				416,8	
22	451,02		438,99				434,7	
23	469,32		456,92				452,4	
24	487,41		474,66				469,6	
25	505,25		492,16					
26	522,86		509,45					
27	540,21		526,57					
28	557,27		543,44					
29	574,04		560,05					
30	590,54		576,36					
31	606,8		592,42					
32	622,7		608,3					
33	638,1							

Tabelle 11. $\Delta_2 F(J) = F(J+1) - F(J-1)$.

J	$^1\Sigma_y$		$^1\Sigma_x$
	$v=(0)$	$v=(1)$	$v=(0)$
1	25,8	24,8	23,3
2	43,1	41,8	38,8
3	60,3	58,6	53,9
4	77,5	74,7	69,1
5	94,7	90,4	84,8

Tabelle 12.

Elektronenzustand	v	B_v^*	$-D_v \cdot 10^5$
Normalzustand $^1\Sigma$	0	5,063	18,3
	1	4,914	19,1
	2	4,775	19,3
Erregter Zustand $^1\Pi$	0	5,181	19,1
	1	5,025	19,3
	2	4,872	22,0
„ „ $^1\Sigma^*$	0	5,214	20,0
	1	5,027	21,3
„ „ $^1\Sigma_y$	(0)	4,31	
	(1)	$\sim$ 4,20	
„ „ $^1\Sigma_x$	(0)	$\sim$ 3,88	

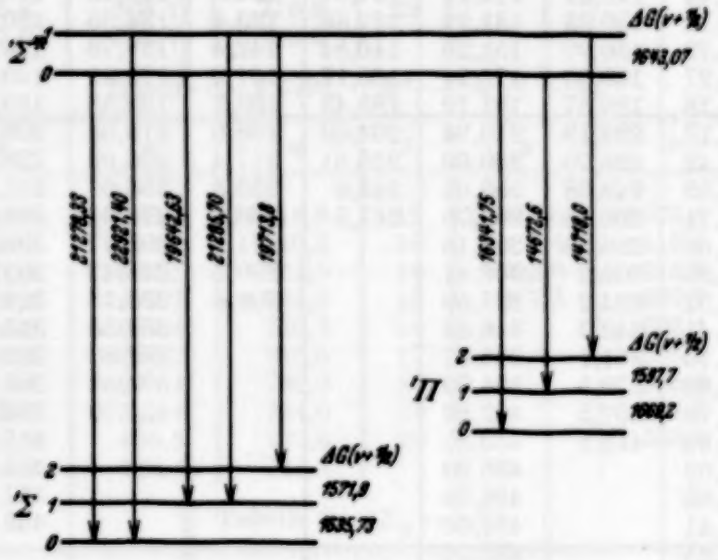


Fig. 2.

§ 5. Die Dissoziationswerte sind für den niederen $^1\Sigma$-Term und für den $^1\Pi$-Term berechnet, und die erhaltenen Werte sind 21800 bzw. 20300 cm^{-1}, was darauf hindeutet, daß sie aus demselben Zustand des Wismutatoms stammen. Der Dissoziationswert des höheren $^1\Sigma^*$-Terms kann roh zu 17000 cm^{-1} geschätzt werden. Die in dem unter Fußnote [1]), S. 328 angeführten Bericht mitgeteilten Dissoziationswerte sind mit Verwendung unrichtiger ω_e- und $\omega_e x_e$-Werte berechnet, weshalb sie durch die hier angegebenen Dissoziationswerte zu ersetzen sind. Die Dissoziationswerte sind nach der Gleichung $D = G(v_{max}) - G(0)$ berechnet, wobei v_{max} aus $\frac{dG}{dv} = 0$ erhalten ist. Die ω_e-Werte und $\omega_e x_e$-Werte sind für den $^1\Sigma^*$-Zustand durch Verwendung der Formel von Birge: $\frac{2 x_e B_e}{\alpha_e} = 1{,}4$ ab-

geleitet. Dazu kommt, daß ν_0 beinahe mit der Atomlinie λ 4722 zusammenfällt und daß die Konstanten des Bandensystems sowohl im Anfangszustand als auch im Endzustand nahe aneinander liegen. Man kann deshalb vermuten, daß die diesen Dissoziationsgrenzen entsprechenden Niveaus im Spektrum des Wismutatoms die Niveaus $6\,s^2p^3\,^2D$ (— 47323, — 43304) und $6\,s^2p^2\,7\,s$ (— 26153) sind. Dies steht auch in guter Übereinstimmung mit dem Hervortreten eines kleineren negativen Entkopplungsterms $\varepsilon\,(J+\frac{1}{2})$ im Endzustand des BiH-Moleküls ($\varepsilon = -0{,}0075$). Nach der Theorie kann man einen solchen Entkopplungsterm in Molekültermen, die aus P- und D-Termen im Atom stammen, erwarten. In die Tabellen 13 und 14 sind die Kernschwingungskonstanten und die Dissoziationswerte eingetragen.

Tabelle 13.

Elektronenzustand	B_e^*	a_e	γ_e	$r_e \cdot 10^8$ cm
Normalzustand $^1\Sigma$	5,141	0,159	0,005	1,811
Erregter Zustand $^1\Pi$	5,260	0,159	0,002	1,790
„ „ $^1\Sigma^*$	5,308	0,187	—	1,782
„ „ $^1\Sigma_y$	4,35	0,10	—	1,96
„ „ $^1\Sigma_x$	—	—	—	($r_0 = 2{,}08$)

Tabelle 14.

Elektronenzustand	ν_e	ω_e	$\omega_e x_e$	D cm^{-1}
Normalzustand $^1\Sigma$	0	1699,5	31,9	21 800
Erregter Zustand $^1\Pi$	4 916,9	1740,7	35,8	20 300
„ „ $^1\Sigma^*$	21 266,7	$\sim$ 1728	$\sim$ 42,6	$\sim$ 17 000
„ „ $^1\Sigma_y$ (0)	$\nu_0 = x$	—	—	—
„ „ $^1\Sigma_y$ (1)	$\nu_0 = x + 1313{,}6$	—	—	—
„ „ $^1\Sigma_x$ (0)	$\nu_0 = x + 20\,647$	—	—	—

§ 6. Hinsichtlich der Elektronenkonfiguration des Wismuthydrids ist die λ-Aufspaltung des $^1\Pi$-Zustandes nach der Theorie von van Vleck[1]) für den von ihm als „pure precession" bezeichneten Fall untersucht. Die λ-Aufspaltung ist bestimmt worden durch:

$$[Q(J) - P(J+1)] - [P(J) - Q(J+1)]$$
$$= \Delta T_{de}(J) + \Delta T_{de}(J+1) \simeq 2\,\Delta T_{de}(J+\tfrac{1}{2}).$$

In die Tabelle 15 ist die λ-Aufspaltung des $^1\Pi$-Zustandes für die Kernschwingungszustände $v = 0$, 1 und 2 eingetragen. Der γ-Wert in der Formel:

$$\Delta T_{de}(J) = \gamma\, J\,(J+1)$$

[1]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467, 1929.

ist mit Verwendung dieser Tabelle 15 graphisch bestimmt worden. Nach Mulliken und Christy[1]) wird der λ-Aufspaltungskoeffizient γ durch folgenden Ausdruck erhalten:

$$\gamma = \frac{2 B_v^2 \, l(l+1)}{\nu(^3\Pi\,^3\Sigma)},$$

wo $B_v = B_v^* - \gamma$ ist; B_v^* ist dabei der spektroskopisch erhaltene B_v-Wert. Wenn angenommen wird, daß die Präzession von einem p-Elektron ($l = 1$) verursacht wird, so werden die γ-Werte erhalten, die zusammen mit den auf experimentellem Wege gefundenen γ-Werten in der Tabelle 16 zusammengestellt sind.

Tabelle 15. Die λ-Aufspaltung in $^1\Pi$.

J	$2\Delta T_{dc}(J+1/2)$			J	$2\Delta T_{dc}(J+1/2)$		
	$v=0$	$v=1$	$v=2$		$v=0$	$v=1$	$v=2$
1	(1,25)	(−0,2)	0	13	7,66	7,3	
2	0,64	0,5	0,3	14	8,62	8,5	
3	0,73	0,7	0,4	15	9,79	9,6	
4	1,03	1,1	0,7	16	11,08	10,7	
5	1,48	1,3	1,4	17	12,30	11,9	
6	2,02	1,5	1,9	18	13,90	13,4	
7	2,58	2,1	2,5	19	15,05	14,8	
8	3,23	3,0	3,0	20	16,47	15,8	
9	3,97	3,8	3,7	21		17,2	
10	4,79	4,6	4,7	22		18,9	
11	5,67	5,2	5,5	23		20,6	
12	6,62	6,3	6,1	24		21,9	

Tabelle 16.

	$v=0$	$v=1$	$v=2$
γ_{exp}	0,020	0,019	0,019
γ_{ber}	0,022	0,020	0,019

Aus der Tabelle geht hervor, daß die experimentellen Werte in guter Übereinstimmung mit den aus der Formel berechneten Werten sind.

Das Molekülspektrum des Wismutdeutrids ist gegenwärtig Gegenstand einer Untersuchung.

Herrn Prof. Dr. E. Hulthén, der zusammen mit mir die Untersuchung des Wismuthydrids angefangen hat, und der stets mit größtem Interesse dieser Untersuchung gefolgt ist, will ich hiermit meinen herzlichen Dank sagen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, April 1935.

[1]) R. S. Mulliken u. U. A. Christy, Phys. Rev. **38**, 87, 1931.

Quaternionen, Semivektoren und Spinoren.

Von **J. Blaton** in Wilno.

(Eingegangen am 23. April 1935.)

Die Darstellung der Lorentz-Transformationen durch Quaternionen erlaubt es sehr einfach, die Theorie der Semivektoren und Spinoren zu entwickeln. Die Zerlegung der Semivektoren erster (zweiter) Art in zwei Spinoren erster (zweiter) Art entspricht dabei genau der Zerlegung der Quaternionen in zwei rechts- (links-) invariante Subalgebren. Diese Zerlegung wird durch idempotente Quaternionen vermittelt und ist von der Wahl zweier komplexer Parameter abhängig, welche im Raume der Semivektoren erster (zweiter) Art von den ∞^1 invarianten Ebenen, die den Minimalkegel erzeugen, zwei festlegen.

Der Zusammenhang zwischen der von van der Waerden entwickelten Theorie der Spinoren[1]) und der von Einstein und Mayer[2]) eingeführten Semivektoren ist bereits Gegenstand einiger Untersuchungen gewesen[3]). Auch der Zusammenhang zwischen Quaternionen und Semivektoren wurde bereits behandelt[4]). Hier soll nun gezeigt werden, wie sich die ganze Theorie der *Semivektoren und Spinoren* einheitlich und ganz elementar aus der Quaternionenrechnung bei Heranziehung der idempotenten Quaternionen entwickeln läßt.

In § 1 werden allgemein die *Lorentz-Transformationen* erörtert. § 2 bringt die wesentlichsten Begriffe der *Quaternionenrechnung*, worauf in § 3 die *idempotenten Quaternionen* eingeführt werden und die durch sie mögliche *Zerlegung der Quaternionen* in zwei links- bzw. zwei rechtsinvariante Subalgebren entwickelt wird. Der an § 2 anknüpfende § 4 behandelt die bekannte *Darstellung* der Quaternionen durch Matrizen. In § 5 werden die in § 3 gefundenen Resultate in die Darstellungen übertragen und weiterentwickelt. § 6 bringt die *geometrische Deutung* dieser Resultate. In § 7 wird die *Darstellung der Lorentz-Transformationen* durch Quaternionen behandelt, und § 8 bringt die daraus folgende Theorie der *Semivektoren und Spinoren*.

Wir beschränken uns in dieser Arbeit auf die Gruppe der *eigentlichen* Lorentz-Transformationen und wollen erst in einer nächsten Mitteilung

---

[1]) Vgl. O. Laporte u. G. Uhlenbeck, Phys. Rev. **37**, 1380, 1931. — [2]) A. Einstein u. W. Mayer, Berl. Ber. 1932, S. 552. — [3]) J. A. Schouten, ZS. f. Phys. **84**, 92, 1933; V. Bargmann, Helv. Phys. Acta **7**, 57, 1934; J. Ullmo, Journ. de phys. **5**, 230, 1934. — [4]) W. Scherrer, Comment. Math. Helv. **7**, 141, 1935.

auf die Transformationseigenschaften der Semivektoren und Spinoren, bei den Transformationen der vollen Lorentz-Gruppe, von dem hier gewählten Standpunkte eingehen.

§ 1. Allgemeines über Lorentz-Transformationen.

Wir werden bei unseren Untersuchungen stets die Raumkoordinaten mit x_1, x_2, x_3 bezeichnen und statt der Zeit t die Minkowskische Variable $x_4 = ict$ (c = Lichtgeschwindigkeit) benutzen. Dies hat den Vorteil, daß die Lorentz-Transformationen (LT.) orthogonale Transformationen dieser vier Variablen werden und der Unterschied zwischen ko- und kontravarianten Größen wegfällt.

Die Transformationen $\mathfrak{L}$ der vollen Lorentz-Gruppe zerfallen in zwei Klassen: die Klasse der eigentlichen LT. $\mathfrak{L}_0$, d. h. der orthogonalen Transformationen der Variablen x_1, x_2, x_3, x_4, deren Transformationsmatrix die Determinante $+1$ hat, und die Klasse der uneigentlichen LT. $\mathfrak{L}_1$, von denen sich jede aus einer Spiegelung $\mathfrak{s}$ der Raumkoordinaten:

$$\mathfrak{s} \qquad x_1' = -x_1, \quad x_2' = -x_2, \quad x_3' = -x_3, \quad x_4' = x_4$$

und einer eigentlichen LT. zusammensetzen läßt. Die uneigentlichen LT. bilden im Gegensatz zu den eigentlichen LT. keine Gruppe, da die Zusammensetzung zweier uneigentlicher LT. stets eine eigentliche LT. ergibt.

Wir werden im folgenden die LT. als Vektorabbildungen im vierdimensionalen Raume R_4 auffassen. Unter $\{x\}$ bzw. $[x]$ wollen wir die Matrix mit einer Spalte bzw. einer Zeile verstehen, die in den Zeilen bzw. Spalten die Komponenten x_1, x_2, x_3, x_4 des Vektors $\hat{x}$ enthält. Dem Vektor $\hat{x}$ wird durch eine LT. der Vektor $\hat{x}'$ zugeordnet. Beim Übergang zu einem anderen, nicht notwendig orthogonalen Koordinatensystem wollen wir die neuen Komponenten von $\hat{x}$ mit x_i^* bezeichnen.

Große lateinische Buchstaben bezeichnen im folgenden quadratische Matrizen. Weiterhin bedeutet $\overline{A}$ die Matrix, deren Elemente konjugiert komplex zu denen der Matrix A sind, $A^\times$ die zu A *transponierte* Matrix, die aus A durch Spiegelung an der Hauptdiagonale entsteht, $\widetilde{A}$ die zu A *adjungierte* (hermitisch konjugierte) Matrix, A^{-1} die zu A reziproke Matrix und $|A|$ die Determinante der Matrix A.

Wir können dann die LT. in der Form

$$\{x'\} = L\,\{x\} \tag{1}$$

oder in der Form

$$[x'] = [x]\,L^\times$$

schreiben, wobei

$$L^\times = L^{-1} \tag{2}$$

ist, da die LT. orthogonal sind. Dabei ist

$$|L| = \pm 1, \tag{3}$$

wobei + oder — steht, je nachdem wir es mit einer eigentlichen oder uneigentlichen LT. zu tun haben. Die Bedingung (2) und die daraus folgende (3) sind nicht die einzigen, denen die Matrix einer (eigentlichen oder uneigentlichen) LT. $\mathfrak{L}$ unterworfen ist. Es sind noch die Realitätsverhältnisse zu beachten. In dem Koordinatensystem $x_1, x_2, x_3, x_0 = ct$ muß nämlich die einer LT. $\mathfrak{L}$ entsprechende Matrix *reell* sein: d. h. führen wir diese Koordinaten vermittelst

$$\{x^*\} = U\{x\}$$

ein, wo

$$U = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & -i \end{pmatrix}$$

ist[1]), so muß die auf diese Koordinaten bezogene Matrix der LT. $\mathfrak{L}$

$$L^* = ULU^{-1}$$

reell sein, d. h. es muß

$$ULU^{-1} = \bar{U}\bar{L}\bar{U}^{-1}$$

sein. Das führt wegen

$$\bar{U} = U^{-1}, \quad U^2 = (U^2)^{-1} = G,$$

wo

$$-G = \begin{pmatrix} -1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & +1 \end{pmatrix}$$

die die Spiegelung $\mathfrak{s}$ darstellende Matrix ist, auf die Gleichung

$$\bar{L} = GLG, \tag{4}$$

welche ausdrückt, daß die in der vierten Zeile und vierten Spalte stehenden Matrixelemente von L mit Ausnahme von l_{44} rein imaginär sind, während alle übrigen Matrixelemente reell sind[2]). Wir müssen weiter von einer LT. $\mathfrak{L}$ verlangen, daß sie die Zeitrichtung nicht umkehrt, was auf die Bedingung

$$l_{44} > 0 \tag{5}$$

---

[1]) Bei Diagonalmatrizen unterdrücken wir die außerhalb der Diagonale stehenden Nullen. — [2]) l_{ik} bedeutet das in der i-ten Zeile und k-ten Spalte stehende Element der Matrix L.

führt. Die Gleichungen (2), (4) und (5) erfassen bereits alle an L zu stellenden Bedingungen. Gleichung (4) kann auch als Aussage über die Spiegelung $\mathfrak{s}$ gelten; sie drückt nämlich aus, daß die durch G dargestellte Spiegelung $\mathfrak{s}$ dann und nur dann mit einer LT. $\mathfrak{L}$ vertauschbar ist, wenn $\mathfrak{L}$ in eine bloße Transformation der Raumkoordinaten ausartet. Wir beschränken uns aber in der vorliegenden Arbeit auf die eigentlichen LT. $\mathfrak{L}_0$, nehmen also außer (2), (4) und (5) noch

$$|L| = 1$$

an.

§ 2. *Quaternionen.*

Wir verstehen unter einer Quaternion $\boldsymbol{a}$ eine vierkomponentige hyperkomplexe Zahl[1])

$$\boldsymbol{a} = a_1 \boldsymbol{e}_1 + a_2 \boldsymbol{e}_2 + a_3 \boldsymbol{e}_3 + a_4 \boldsymbol{e}_4,$$

deren *Komponenten* a_1, a_2, a_3, a_4 beliebige komplexe Zahlen sein können und deren *Basisgrößen* (Quaternioneneinheiten) $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3, \boldsymbol{e}_4$ die folgenden Multiplikationsregeln befolgen:

$$\left.\begin{aligned} &\boldsymbol{e}_1^2 = \boldsymbol{e}_2^2 = \boldsymbol{e}_3^2 = -\boldsymbol{e}_4, \quad \boldsymbol{e}_i \boldsymbol{e}_4 = \boldsymbol{e}_4 \boldsymbol{e}_i = \boldsymbol{e}_i \quad (i = 1,2,3,4), \\ &\boldsymbol{e}_2 \boldsymbol{e}_3 = -\boldsymbol{e}_3 \boldsymbol{e}_2 = \boldsymbol{e}_1, \quad \boldsymbol{e}_3 \boldsymbol{e}_1 = -\boldsymbol{e}_1 \boldsymbol{e}_3 = \boldsymbol{e}_2, \quad \boldsymbol{e}_1 \boldsymbol{e}_2 = -\boldsymbol{e}_2 \boldsymbol{e}_1 = \boldsymbol{e}_3. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

$\boldsymbol{e}_4$ ist dabei die Haupteinheit der Quaternionen. Unter der Summe zweier Quaternionen $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{b}$ verstehen wir die Quaternion $\boldsymbol{c}$, deren Komponenten c_i durch $a_i + b_i$ gegeben sind. Eine Zahl wird mit einer Quaternion multipliziert, indem alle Komponenten der Quaternion mit dieser Zahl multipliziert werden. Das Produkt zweier Quaternionen wird durch (6) und die distributiven Gesetze

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}(\boldsymbol{b} + \boldsymbol{c}) &= \boldsymbol{a}\boldsymbol{b} + \boldsymbol{a}\boldsymbol{c}, \\ (\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b})\boldsymbol{c} &= \boldsymbol{a}\boldsymbol{c} + \boldsymbol{b}\boldsymbol{c} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

erklärt. Aus (6) und (7) folgt die Gültigkeit des assoziativen Gesetzes

$$\boldsymbol{a}(\boldsymbol{b}\boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{a}\boldsymbol{b})\boldsymbol{c}.$$

Dagegen ist gemäß (6) das kommutative Gesetz für die Multiplikation zweier Quaternionen nicht mehr gültig.

Die zur Quaternion $\boldsymbol{a}$ *konjugierte* Quaternion $\breve{\boldsymbol{a}}$ ist definiert durch

$$\breve{\boldsymbol{a}} = -a_1 \boldsymbol{e}_1 - a_2 \boldsymbol{e}_2 - a_3 \boldsymbol{e}_3 + a_4 \boldsymbol{e}_4.$$

---

[1]) Vgl. z. B. H. Rothe, Enc. Math. Wiss. III, A B 11, S. 1300.

Unter der zur Quaternion $\mathfrak{a}$ *adjungierten* Quaternion $\tilde{\mathfrak{a}}$ wollen wir die Quaternion

$$\tilde{\mathfrak{a}} = -\bar{a}_1 e_1 - \bar{a}_2 e_2 - \bar{a}_3 e_3 + \bar{a}_4 e_4$$

verstehen, deren Komponenten konjugiert komplex zu denen von $\check{\mathfrak{a}}$ sind. Eine Quaternion, für welche $\mathfrak{a} = \tilde{\mathfrak{a}}$, wollen wir selbstadjungiert nennen.

Diejenige Quaternion, deren Komponenten konjugiert komplex zu denen von $\mathfrak{a}$ sind, wollen wir mit $\bar{\mathfrak{a}}$ bezeichnen. Es ist also

$$\tilde{\mathfrak{a}} = \check{\bar{\mathfrak{a}}} = \bar{\check{\mathfrak{a}}}.$$

Eine Quaternion, für welche $\mathfrak{a} = \bar{\mathfrak{a}}$, nennen wir reell.

Unter der Norm $\mathcal{N}a$ einer Quaternion $\mathfrak{a}$ verstehen wir die (im allgemeinen komplexe Zahl)

$$\mathcal{N}a = a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2.$$

Ist die Norm einer Quaternion $\mathfrak{a}$

$$\mathcal{N}a = 1,$$

so nennen wir $\mathfrak{a}$ eine *Einheitsquaternion*. Ist für eine Quaternion $\mathfrak{a}$:

$$\mathcal{N}a = 0,$$

so nennen wir $\mathfrak{a}$ eine *Nullquaternion*[1]).

Zu einer Quaternion $\mathfrak{a}$ läßt sich die reziproke Quaternion $\mathfrak{a}^{-1}$, für welche

$$\mathfrak{a}^{-1}\mathfrak{a} = \mathfrak{a}\mathfrak{a}^{-1} = e_4$$

gilt, dann und nur dann definieren, wenn $\mathcal{N}a \neq 0$ ist. Es gilt dann

$$\mathfrak{a}^{-1} = \frac{1}{\mathcal{N}a}\check{\mathfrak{a}}.$$

Die Norm des Produktes mehrerer Quaternionen ist gleich dem Produkt ihrer Normen. Ferner gilt die Gleichuug

$$\widetilde{\mathfrak{a}\mathfrak{b}\mathfrak{c}} = \tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{b}}\tilde{\mathfrak{a}} \tag{8}$$

Ebenso ist die zu dem Produkt mehrerer Quaternionen konjugierte Quaternion gleich dem Produkt der konjugierten Quaternionen in verkehrter Reihenfolge.

§ 3. *Idempotente Quaternionen.*

Wir wollen noch eine besondere Klasse von Quaternionen einführen, die *idempotenten* Quaternionen, welche die Eigenschaft haben, daß sie mit ihrem Quadrate übereinstimmen. Eine idempotente Quaternion ϵ ist also durch die Forderung

$$\epsilon\epsilon = \epsilon$$

[1]) Zu unterscheiden von der Quaternion 0, für welche $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 0$ ist.

definiert[1]). Mit Ausnahme der Haupteinheit e_4 und der Quaternion 0 erfüllt diese Bedingung dann und nur dann eine Quaternion ϵ

$$\epsilon = \varepsilon_1 e_1 + \varepsilon_2 e_2 + \varepsilon_3 e_3 + \varepsilon_4 e_4,$$

wenn

$$N\epsilon = 0, \quad \varepsilon_4 = \tfrac{1}{2},$$

also

$$\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2 = -\tfrac{1}{4}, \quad \varepsilon_4 = \tfrac{1}{2} \tag{9}$$

ist. Wir werden im folgenden unter ϵ immer eine von Null und e_4 verschiedene idempotente Größe verstehen, also eine Nullquaternion, für welche (9) gilt. Mit ϵ ist wegen (9) auch $\check{\epsilon}$, $\bar{\epsilon}$ und $\bar{\check{\epsilon}}$ idempotent. Insbesondere ist

$$\epsilon\check{\epsilon} = \check{\epsilon}\epsilon = 0 \tag{10}$$

und

$$\epsilon + \check{\epsilon} = e_4. \tag{11}$$

Man nennt zwei idempotente Größen, für welche (10) gilt, *unabhängig*. Wir können ϵ gegenüber e_4 als *primitive idempotente* Quaternion kennzeichnen, da sich ϵ im Gegensatz zu e_4 nicht mehr weiter in die Summe idempotenter und von Null verschiedener Quaternionen zerlegen läßt. Man beweist vermittelst (11) leicht, daß $\check{\epsilon}$ die einzige primitive von ϵ unabhängige Quaternion ist.

Gleichung (11) erlaubt für eine beliebige Quaternion a die folgende Zerlegung zu definieren:

$$a = a e_4 = a(\epsilon + \check{\epsilon}) = a\epsilon + a\check{\epsilon} = \underset{1}{a} + \underset{2}{a}, \tag{12}$$

wo

$$\underset{1}{a} = a\epsilon, \quad \underset{2}{a} = a\check{\epsilon}. \tag{12a}$$

Die Quaternionen $\underset{1}{a}$ und $\underset{2}{a}$ erfüllen dann die Gleichungen

$$\underset{1}{a} = \underset{1}{a}\epsilon, \quad \underset{2}{a} = \underset{2}{a}\check{\epsilon}.$$

Die Gesamtheit der Quaternionen $\underset{1}{x}$, für welche (bei festem ϵ)

$$\underset{1}{x}\epsilon = \underset{1}{x} \tag{13}$$

gilt, bildet eine linksinvariante Subalgebra $P_1(\epsilon)$ innerhalb der Algebra der Quaternionen[2]). Es gehört nämlich mit $\underset{1}{a}$ und $\underset{1}{b}$ auch

$$\underset{1}{a} + \underset{1}{b} = \underset{1}{a}\epsilon + \underset{1}{b}\epsilon = (\underset{1}{a} + \underset{1}{b})\epsilon \tag{14}$$

---

[1]) Vgl. z. B. H. Weyl, Theory of Groups and Quantum Mechanics, London 1931, Kap. III, § 13, Kap. V, § 3. — [2]) Auch Linksideal genannt, vgl. z. B. B. L. van der Waerden, Moderne Algebra, Berlin 1930.

zu dieser Gesamtheit, ferner mit $\overset{1}{a}$ auch $c\overset{1}{a}$ (c beliebige Zahl) und mit $\overset{1}{a}$ auch

$$\mathfrak{z}\overset{1}{a} = \mathfrak{z}\overset{1}{a}\epsilon, \tag{15}$$

wenn $\mathfrak{z}$ eine ganz beliebige Quaternion ist. Alle zu $P_1(\epsilon)$ gehörigen Quaternionen können auch durch die zu (13) äquivalente Forderung:

$$\overset{1}{x}\check{\epsilon} = 0 \tag{16}$$

charakterisiert werden, da, falls letztere Gleichung gilt, auch gilt:

$$\overset{1}{x} = \overset{1}{x}e_4 = \overset{1}{x}(\epsilon + \check{\epsilon}) = \overset{1}{x}\epsilon + \overset{1}{x}\check{\epsilon} = \overset{1}{x}\epsilon.$$

Ebenso bildet die Gesamtheit der Quaternionen $\overset{2}{x}$, für welche

$$\overset{2}{x}\check{\epsilon} = \overset{2}{x}$$

ist, eine linksinvariante Subalgebra $P_2(\epsilon)$, für die zu den Gleichungen (14), (15) und (16) analoge Gleichungen gelten.

Da sich gemäß (12) jede Quaternion a (für ein gegebenes ϵ) eindeutig in eine zu $P_1(\epsilon)$ und eine zu $P_2(\epsilon)$ gehörende Quaternion zerlegen läßt, so ist die Algebra der Quaternionen die Summe der beiden linksinvarianten Subalgebren $P_1(\epsilon)$ und $P_2(\epsilon)$. ϵ bzw. $\check{\epsilon}$ spielen gemäß (13) bzw. (16) in den Subalgebren $P_1(\epsilon)$ bzw. $P_2(\epsilon)$ die Rolle der rechtsseitigen Einheit.

Wir können vermittels einer idempotenten Größe ϵ auch noch eine andere Zerlegung einer beliebigen Quaternion a vornehmen, nämlich:

$$a = e_4 a = (\epsilon + \check{\epsilon})a = \epsilon a + \check{\epsilon}a = \overset{1}{a} + \overset{2}{a}, \tag{17}$$

wo

$$\overset{1}{a} = \epsilon a, \quad \overset{2}{a} = \check{\epsilon}a.$$

$\overset{1}{a}$ und $\overset{2}{a}$ erfüllen jetzt die Gleichungen:

$$\overset{1}{a} = \epsilon\overset{1}{a}, \quad \overset{2}{a} = \check{\epsilon}\overset{2}{a}.$$

Die Gesamtheit der Größen $\overset{1}{x}$, für welche

$$\epsilon\overset{1}{x} = \overset{1}{x}$$

gilt, bildet eine rechtsinvariante Subalgebra $R_1(\epsilon)$ und man zeigt sogleich, daß mit $\overset{1}{a}$ und $\overset{1}{b}$ auch deren Summe und mit $\overset{1}{a}$ auch $c\overset{1}{a}$ zu $R_1(\epsilon)$ gehört. Ist ferner $\mathfrak{z}$ eine beliebige Quaternion, so gehört mit $\overset{1}{a}$ auch $\overset{1}{a}\mathfrak{z}$ zu $R_1(\epsilon)$. Eine zweite rechtsinvariante Subalgebra $R_2(\epsilon)$ wird durch die Gesamtheit der Quaternionen $\overset{2}{x}$ gebildet, für die

$$\check{\epsilon}\overset{2}{x} = \overset{2}{x}$$

ist. Die Algebra der Quaternionen ist dann gemäß (17) wieder die Summe von $R_1(\epsilon)$ und $R_2(\epsilon)$.

Jede einer rechts- bzw. linksinvarianten Subalgebra zugehörige Quaternion ist natürlich eine *Nullquaternion*, da ϵ eine Nullquaternion ist.

§ 4. Darstellung der Quaternionen durch zweireihige Matrizen.

Die Quaternionen lassen sich bekanntlich durch zweireihige Matrizen umkehrbar eindeutig darstellen, d. h. es läßt sich jeder Quaternion eine zweireihige Matrix so zuordnen, daß der Summe bzw. dem Produkte zweier Quaternionen die Summe bzw. das Produkt der zugeordneten Matrizen entspricht, und umgekehrt.

Den Basisgrößen e_i werden dabei die folgenden Matrizen zugeordnet[1]):

$$e_1 \to E_1 = \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad e_2 \to E_2 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad e_3 \to E_3 = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix},$$

$$e_4 \to E_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Der Quaternion

$$a = a_1 e_1 + a_2 e_2 + a_3 e_3 + a_4 e_4$$

entspricht dann die Matrix:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_4 + i a_3, & -a_2 + i a_1 \\ a_2 + i a_1, & a_4 - i a_3 \end{pmatrix}. \tag{18}$$

Umgekehrt entspricht einer beliebigen Matrix

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}$$

eindeutig die Quaternion

$$b = b_1 e_1 + b_2 e_2 + b_3 e_3 + b_4 e_4,$$

wo

$$b_1 = -\frac{i}{2}(b_{12} + b_{21}), \quad b_2 = -\tfrac{1}{2}(b_{12} - b_{21}),$$

$$b_3 = -\frac{i}{2}(b_{11} - b_{22}), \quad b_4 = \tfrac{1}{2}(b_{11} + b_{22}).$$

Diese Darstellung hat folgende Eigenschaften:

1. Die Norm der Quaternion a ist gleich der Determinante der ihr zugeordneten Matrix A,

2. Die Spur der Matrix A, $Sp\, A$ ist gleich $2 a_4$.

3. Ist die Matrix A der Quaternion a zugeordnet, so ist der adjungierten Quaternion $\tilde{a}$ die zu A hermitisch konjugierte Matrix $\tilde{A}$ zugeordnet.

---

[1]) Alle anderen möglichen Darstellungen durch zweireihige Matrizen gehen aus dieser durch Ähnlichkeitstransformationen hervor; in der benutzten Darstellung werden die Basisgrößen durch unitäre Matrizen dargestellt.

§ 5. *Zerlegung der Quaternionen.*

Aus den obigen Sätzen folgt, daß eine Matrix $\mathcal{E}$ dann und nur dann eine *primitive idempotente* Quaternion ϵ darstellt, wenn

$$|\mathcal{E}| = 0, \quad Sp\,\mathcal{E} = 1. \tag{19}$$

Die Matrixdarstellung erlaubt sehr einfach die Relationen anzugeben, denen die Komponenten einer Quaternion Genüge leisten, wenn diese Quaternion einer der beiden durch ϵ bestimmten links- bzw. rechtsinvarianten Subalgebren angehört. Gleichung (16) lautet in Matrixform[1]):

$$\underset{1}{X}\,\breve{\mathcal{E}} = 0$$

und führt auf die folgenden Gleichungen für die Elemente von $\underset{1}{X}$:

$$\frac{\underset{1}{x}_{12}}{\underset{1}{x}_{11}} = \frac{\underset{1}{x}_{22}}{\underset{1}{x}_{21}} = \frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{21}}. \tag{20}$$

Ebenso erhalten wir für die $P_2(\epsilon)$ angehörenden Quaternionen $\underset{2}{x}$:

$$\frac{\underset{2}{x}_{12}}{\underset{2}{x}_{11}} = \frac{\underset{2}{x}_{22}}{\underset{2}{x}_{21}} = -\frac{\varepsilon_{11}}{\varepsilon_{21}}. \tag{21}$$

Für die Komponenten einer $R_1(\epsilon)$ angehörenden Quaternion $\overset{1}{x}$ erhält man ähnliche Gleichungen:

$$\frac{\overset{1}{x}_{21}}{\overset{1}{x}_{11}} = \frac{\overset{1}{x}_{22}}{\overset{1}{x}_{12}} = \frac{\varepsilon_{21}}{\varepsilon_{11}} \tag{22}$$

und schließlich für die $R_2(\epsilon)$ angehörenden Quaternionen $\overset{2}{x}$:

$$\frac{\overset{2}{x}_{21}}{\overset{2}{x}_{11}} = \frac{\overset{2}{x}_{22}}{\overset{2}{x}_{12}} = -\frac{\varepsilon_{21}}{\varepsilon_{22}}. \tag{23}$$

Die idempotente Quaternion ϵ wird bereits durch die beiden in (20) und (21) auftretenden Verhältnisse:

$$\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{21}} = \frac{\varepsilon_4 - i\varepsilon_3}{\varepsilon_2 + i\varepsilon_1} = \varphi, \quad -\frac{\varepsilon_{11}}{\varepsilon_{21}} = -\frac{\varepsilon_4 + i\varepsilon_3}{\varepsilon_2 + i\varepsilon_1} = \chi$$

eindeutig bestimmt, wobei die beiden Zahlen φ und χ voneinander verschieden sein müssen[2]). Fassen wir φ und χ als Parameter von ϵ auf, so ergeben sich die Komponenten von ϵ zu

$$\varepsilon_1 = -\frac{i}{2}\frac{1-\varphi\chi}{\varphi-\chi}, \quad \varepsilon_2 = \frac{1}{2}\frac{1+\varphi\chi}{\varphi-\chi}, \quad \varepsilon_3 = \frac{i}{2}\frac{\varphi+\chi}{\varphi-\chi}, \quad \varepsilon_4 = \frac{1}{2}. \tag{24}$$

---

[1]) Wobei wir unter $\breve{\mathcal{E}}$ die $\breve{\epsilon}$ zugeordnete Matrix verstehen. — [2]) Wäre nämlich $\varphi = \chi$, so würde daraus $\varepsilon_{11} = -\varepsilon_{22}$ folgen, was wegen (19) unmöglich ist.

Die Gleichungen (20) und (21) drücken aus, daß in den Matrizen $\overset{1}{X}$ bzw. $\overset{2}{X}$, welche den Quaternionen $\overset{1}{x}$ bzw. $\overset{2}{x}$ zugeordnet sind, die zweite *Spalte* gleich dem φ-fachen bzw. χ-fachen der ersten *Spalte* ist. Die Gleichungen (22) und (23) sagen dagegen aus, daß in den den Quaternionen $\overset{1}{x}$ bzw. $\overset{2}{x}$ zugeordneten Matrizen $\overset{1}{X}$ bzw. $\overset{2}{X}$ die erste *Zeile* gleich dem $-\chi$-fachen bzw. $-\varphi$-fachen der zweiten *Zeile* ist.

Der Zerlegung der Quaternion a in zwei linksinvarianten Subalgebren angehörende Quaternionen $\overset{1}{a}$ und $\overset{2}{a}$ entspricht hiermit die folgende Zerlegung der ihr zugeordneten Matrix A:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1, & \varphi\alpha_1 \\ \alpha_2, & \varphi\alpha_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \alpha_3, & \chi\alpha_3 \\ \alpha_4, & \chi\alpha_4 \end{pmatrix} = \overset{1}{A} + \overset{2}{A}. \tag{25}$$

woraus sich:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{a_{12} - \chi a_{11}}{\varphi - \chi} = \frac{i a_1 - a_2 - \chi(i a_3 + a_4)}{\varphi - \chi}, \\ \alpha_2 &= \frac{-\chi a_{21} + a_{22}}{\varphi - \chi} = \frac{-\chi(i a_1 + a_2) - i a_3 + a_4}{\varphi - \chi}, \\ \alpha_3 &= \frac{-a_{12} + \varphi a_{11}}{\varphi - \chi} = \frac{i a_1 + a_2 + \varphi(i a_3 + a_4)}{\varphi - \chi}, \\ \alpha_4 &= \frac{\varphi a_{21} - a_{22}}{\varphi - \chi} = \frac{\varphi(i a_1 + a_2) + i a_3 - a_4}{\varphi - \chi} \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

ergibt. Dies lautet in knapper Matrixform geschrieben:

$$\{\alpha\} = S\{a\}, \tag{27}$$

wo

$$S = \frac{1}{\varphi - \chi}\begin{pmatrix} i & -1 & -i\chi & -\chi \\ -i\chi & -\chi & -i & 1 \\ -i & 1 & i\varphi & \varphi \\ i\varphi & \varphi & i & -1 \end{pmatrix}. \tag{27a}$$

Für eine Quaternion $a\epsilon = a$ ist dann nach (25)

$$\alpha_3 = 0, \quad \alpha_4 = 0 \tag{28}$$

und für eine Quaternion $a\bar{\epsilon} = a$ ist

$$\alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = 0. \tag{29}$$

Der Zerlegung einer Quaternion a in die $R_1(\epsilon)$ und $R_2(\epsilon)$ angehörenden Quaternionen $\overset{1}{a}$ und $\overset{2}{a}$ entspricht dann folgende Zerlegung von A:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11}, & a_{12} \\ a_{21}, & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\chi\beta_1, & -\chi\beta_2 \\ \beta_1, & \beta_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\varphi\beta_3, & -\varphi\beta_4 \\ \beta_3, & \beta_4 \end{pmatrix} = \overset{1}{A} + \overset{2}{A}, \tag{30}$$

aus welcher man auf ähnliche Weise

$$\{\beta\} = T\,\{a\} \tag{31}$$

erhält, wobei

$$T = \frac{1}{\varphi - \chi}\begin{pmatrix} i\varphi, & \varphi, & i, & 1 \\ i, & -1, & -i\varphi, & \varphi \\ -i\chi, & -\chi, & -i, & -1 \\ -i, & 1, & i\chi, & -\chi \end{pmatrix}. \tag{31 a}$$

Für eine Quaternion $\epsilon\, a = a$ ist nach (30)

$$\beta_3 = 0, \quad \beta_4 = 0 \tag{32}$$

und für eine Quaternion $\check{\epsilon}\, a = a$ ist

$$\beta_1 = 0, \quad \beta_2 = 0. \tag{33}$$

§ 6. *Geometrische Deutung der Spaltung.*

Die erhaltenen Resultate lassen sich einfach ausdrücken, wenn wir uns einer geometrischen Ausdrucksweise bedienen. Wir betrachten zu dem Zwecke die Quaternion a als Vektor in einem vierdimensionalen Raume mit e_1, e_2, e_3, e_4 als Basisvektoren. Das Produkt

$$a' = ba \tag{34}$$

können wir als Abbildung in diesem Raume betrachten, durch welche jeder Quaternion a eine andere Quaternion a' zugeordnet wird. Eine zweite Gruppe von Abbildungen $a \to a''$ wird durch das Produkt

$$a'' = ab \tag{35}$$

induziert, und schließlich bilden die Abbildungen $a \to a'''$

$$a''' = bac$$

eine dritte Gruppe.

Die Gesamtheit der Nullquaternionen ist in diesem Raume ein dreidimensionales Gebilde, der Minimalkegel, dessen Gleichung

$$a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 = 0$$

ist. Dieses Gebilde bleibt offenbar bei allen drei obigen Gruppen von Abbildungen invariant. Bei den Abbildungen (34) bzw. (35) bleiben aber auch noch andere Gebilde invariant, denen wir uns nun zuwenden wollen.

Die Gesamtheit der Quaternionen, für welche (13) gilt, liegt offensichtlich in einer *Ebene*, deren Gleichung (28) ist und die daher nach (26) schon durch den Parameter φ eindeutig bestimmt wird. Diese Ebene bleibt bei allen Abbildungen (34) *invariant*, da die Quaternion a' nach (15) in derselben Ebene liegt. Da der Parameter φ keinen Einschränkungen unterliegt, so gibt es eine einfach unendliche Schar von Ebenen, die bei den

Abbildungen (34) invariant bleiben und die sämtlich auf dem Minimalkegel liegen. Wir können jede solche Ebene *linksinvariant* nennen. Wir sehen auch umgekehrt, daß Gleichung (28) für jede Nullquaternion nur eine einzige Lösung φ hat; es läßt sich also durch jeden Punkt des Minimalkegels eine und nur eine linksinvariante Ebene legen[1]).

Jede primitive idempotente Quaternion ϵ legt nun *zwei* (notwendig voneinander verschiedene) *linksinvariante* Ebenen $\mathfrak{p}_1$ und $\mathfrak{p}_2$ fest, deren Gleichungen durch (28) bzw. (29) gegeben sind. Es hängt dabei $\mathfrak{p}_1$ nur von dem Parameter φ und $\mathfrak{p}_2$ nur von dem Parameter χ ab. In der Ebene $\mathfrak{p}_1$ liegen alle der linksinvarianten Subalgebra $P_1(\epsilon)$ und in der Ebene $\mathfrak{p}_2$ alle der linksinvarianten Subalgebra $P_2(\epsilon)$ angehörenden Quaternionen. Jede Quaternion kann in die Summe zweier in verschiedenen linksinvarianten Ebenen liegender Quaternionen zerlegt werden.

Ganz analoge Betrachtungen lassen sich für die Gruppe der Abbildungen (35) durchführen. Es gibt eine Schar von *rechtsinvarianten* [d. h. gegenüber den Abbildungen (35) invarianten] Ebenen, welche auf dem Minimalkegel liegen. Durch jeden Punkt des Minimalkegels läßt sich eine und nur eine rechtsinvariante Ebene legen[2]). Jede primitive idempotente Quaternion legt *zwei rechtsinvariante Ebenen* $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ *fest*, in denen die den rechtsinvarianten Subalgebren $R_1(\epsilon)$ und $R_2(\epsilon)$ angehörenden Quaternionen liegen. Dabei ist $\mathfrak{r}_1$ nach (32) schon eindeutig durch den Parameter χ und $\mathfrak{r}_2$ nach (33) durch den Parameter φ bestimmt.

Die Zerlegung der Quaternionen in zwei links- bzw. rechtsinvariante Subalgebren ist also mit der Zerlegung des von uns betrachteten Raumes in zwei irreduzible, gegenüber den Abbildungen (34) bzw. (35) invariante Teilräume äquivalent.

Wir kehren zu den Abbildungen (34) zurück und führen neue Basisvektoren $\boldsymbol{l}_i$ so ein, daß $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ die Komponenten von $\boldsymbol{a}$ in den neuen Koordinaten werden. Die Basisvektoren $\boldsymbol{l}_i$ sind dann durch die Forderung

$$\sum_i a_i \boldsymbol{e}_i = \sum_i \alpha_i \boldsymbol{l}_i \tag{36}$$

eindeutig bestimmt. Es liegen $\boldsymbol{l}_1, \boldsymbol{l}_2$ in der durch φ und $\boldsymbol{l}_3, \boldsymbol{l}_4$ in der durch χ bestimmten linksinvarianten Ebene, und zwar ergibt sich aus (31), (31a) und (36):

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{l}_1 &= \tfrac{1}{2}[-\varphi(\boldsymbol{e}_2 + i\boldsymbol{e}_1) + \boldsymbol{e}_4 - i\boldsymbol{e}_3], \\ \boldsymbol{l}_2 &= \tfrac{1}{2}[\boldsymbol{e}_2 - i\boldsymbol{e}_1 + \varphi(\boldsymbol{e}_4 + i\boldsymbol{e}_3)]. \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

$\boldsymbol{l}_3$ und $\boldsymbol{l}_4$ ergeben sich aus $\boldsymbol{l}_1$ und $\boldsymbol{l}_2$, indem man φ durch χ ersetzt.

[1]) Außer dem Punkt 0, 0, 0, 0, der allen invarianten Ebenen gemeinsam ist. — [2]) Diese Ebene ist natürlich immer verschieden von der durch diesen Punkt hindurchgehenden linksinvarianten Ebene.

Für die Komponenten α_i gilt bei den Abbildungen (34) ein besonders einfaches Transformationsgesetz. Die Gleichung

$$a' \epsilon = b a \epsilon$$

lautet in Matrixform:

$$\begin{pmatrix} \alpha_1', & \varphi \alpha_1' \\ \alpha_2', & \varphi \alpha_2' \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} \alpha_1, & \varphi \alpha_1 \\ \alpha_2, & \varphi \alpha_2 \end{pmatrix}. \tag{38}$$

(38) ist offenbar äquivalent mit

$$\begin{Vmatrix} \alpha_1' \\ \alpha_2' \end{Vmatrix} = B \begin{Vmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{Vmatrix}. \tag{39}$$

Ebenso ist

$$\begin{Vmatrix} \alpha_3' \\ \alpha_4' \end{Vmatrix} = B \begin{Vmatrix} \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{Vmatrix}.$$

Bei den Abbildungen (35) führen wir neue Basisvektoren r_i so ein, daß $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ die Komponenten von a im neuen Koordinatensystem werden. Aus (31) und (31a) folgt dann:

$$\left.\begin{aligned} r_1 &= \tfrac{1}{2}[e_2 - i e_1 - \chi (e_4 - i e_3)], \\ r_2 &= \tfrac{1}{2}[\chi (e_2 + i e_1) + (e_4 + i e_3)]. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

r_3 und r_4 ergeben sich daraus, indem wir χ durch φ in r_1 und r_2 ersetzen.

Für die Abbildung:

$$a'' = a b$$

erhalten wir aus (30) das folgende Transformationsgesetz für die β_i:

$$\left.\begin{aligned} \begin{Vmatrix} \beta_1'' \\ \beta_2'' \end{Vmatrix} &= B^{\times} \begin{Vmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \end{Vmatrix}, \\ \begin{Vmatrix} \beta_3'' \\ \beta_4'' \end{Vmatrix} &= B^{\times} \begin{Vmatrix} \beta_3 \\ \beta_4 \end{Vmatrix}. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

§ 7. Darstellung der Lorentz-Transformationen durch Quaternionen.

Es ist wohlbekannt, daß sich die LT. durch Quaternionen darstellen lassen[1]). Wir wollen dies kurz herleiten. Der Vierervektor $\hat{x}$ läßt sich als Quaternion

$$x = x_1 e_1 + x_2 e_2 + x_3 e_3 + x_4 e_4$$

auffassen; da x_1, x_2, x_3 reell und x_4 rein imaginär ist, so ist die Quaternion $i x$ selbstadjungiert. Sind ferner $\overline{q}_1$ und q_2 zwei beliebige Einheitsquaternionen, so stellt

$$y = q_1 x q_2 \tag{42}$$

---

[1]) F. Klein, Phys. ZS. **12**, 17, 1911; L. Silberstein, Theory of Relativity, London 1924.

eine orthogonale, vierdimensionale Transformation dar, da:

$$\mathcal{N}y = \mathcal{N}x$$

ist. Damit aber (42) eine LT. darstellt, muß mit ix auch iy selbstadjungiert sein, also muß nach Gleichung (8):

$$q_1 x q_3 = \tilde{q}_2 x \tilde{q}_1$$

sein. Man beweist leicht, daß diese Forderung auf die Gleichung

$$q_2 = \pm \tilde{q}_1$$

führt. Doch ist nur bei Verwendung des +-Zeichens die Forderung (5) erfüllt. Für LT. ist also

$$x' = q x \tilde{q}. \tag{43}$$

Diese Transformationen sind immer eigentliche LT. Die Quaternion q wird dabei durch die LT. $\mathfrak{L}_0$ bis auf das Vorzeichen eindeutig bestimmt.

Gleichung (43) können wir sogleich in Matrixform umschreiben, indem wir der Einheitsquaternion q die unimodulare Matrix Q und der Quaternion x die Matrix X zuordnen. Es ist dann:

$$X' = Q X \tilde{Q}. \tag{44}$$

Die Elemente x'_{ik} von X' berechnen sich nach den Regeln der Matrizenmultiplikation zu

$$x'_{ik} = \sum_{r=1}^{2} \sum_{s=1}^{2} q_{ir} \bar{q}_{ks} x_{rs}, \tag{45}$$

wobei nach (18)

$$x_{11} = x_4 + i x_3, \quad x_{12} = -x_2 + i x_1, \quad x_{21} = x_2 + i x_1, \quad x_{22} = x_4 - i x_3$$

ist.

Wir sehen, daß Linearkombinationen der Koordinaten (nämlich die x'_{ik}) sich bei eigentlichen LT. wie tensorielle Gebilde zweiter Stufe in einer zweidimensionalen (komplexen) Mannigfaltigkeit transformieren. Die Frage nach den Tensoren erster Stufe in dieser Mannigfaltigkeit führt sogleich auf die Spinoren. Doch werden wir im nächsten Paragraphen zu den Spinoren auf eine natürlichere Weise gelangen.

Es ist bemerkenswert, daß sich aus der Darstellung (43) der LT. bereits alle in § 1 gestellten Bedingungen ohne jede Zusatzforderungen ergeben. Ist speziell q eine reelle Einheitsquaternion, also Q eine unitäre Matrix, so stellt (44) eine Ähnlichkeitstransformation dar, bei der auch die Spur von X, also x_4, invariant bleibt; (43) stellt also in diesem Falle eine Raumdrehung dar.

§ 8. *Die Semivektoren und die Spinoren.*

Die Gleichung (43) legt die Einführung zweier Arten von Quaternionen nahe, die sich bei dieser LT. nach folgendem Schema transformieren:

$$\underline{u}' = \underline{u}\,\tilde{q}, \tag{46}$$

$$\underline{\underline{v}}' = q\,\underline{\underline{v}}, \tag{47}$$

wobei wir einen bzw. zwei Striche unter eine Quaternion setzen, je nachdem sie sich nach (46) bzw. (47) transformiert. Eine Quaternion, die sich nach (46) bzw. (47) transformiert, nennen wir eine *Semiquaternion erster* bzw. *zweiter Art.*

Wir haben die Transformationen (46) und (47) im wesentlichen schon in § 6 behandelt und können uns daher kurz fassen. Da q eine Einheitsquaternion ist, so sind die Transformationen (46) und (47) orthogonal. Es ist also bei LT. die *Norm* einer Semiquaternion erster sowie zweiter Art eine Invariante, und ferner ist für zwei Semiquaternionen $\underline{u}$, $\underline{v}$ erster Art *die Quaternion*

$$w = \underline{u}\,\check{\underline{v}} \tag{48}$$

eine Invariante bei LT. und für zwei *Semiquaternionen* $\underline{\underline{u}}$, $\underline{\underline{v}}$ *zweiter Art die Quaternion*

$$s = \check{\underline{\underline{u}}}\,\underline{\underline{v}} \tag{49}$$

eine *Invariante.* Ferner ist die zu einer Semiquaternion erster Art *adjungierte* Quaternion eine Semiquaternion zweiter Art, und umgekehrt; denn wenn

$$u' = u\,\tilde{q}$$

ist, so wird nach (8)

$$\tilde{u}' = q\,\tilde{u}.$$

Das Produkt einer Semiquaternion zweiter Art mit einer Semiquaternion erster Art

$$t = \underline{\underline{v}}\,\underline{u}$$

(auf die Reihenfolge zu achten!)

transformiert sich wie die Ortsquaternion x, bildet also einen Vierervektor.

Den Raum der Semiquaternionen erster bzw. zweiter Art können wir mit dem in § 6 eingeführten Raume *identifizieren*, wenn wir darin *nur* die Transformationen (35) bzw. *nur* die Transformationen (34) zulassen und sie außerdem durch die Forderung der Orthogonalität einschränken. Wird eine Semiquaternion in diesem Raume als Vektor aufgefaßt, so nennen wir sie einen *Semivektor* erster bzw. zweiter Art. In dem nun betrachteten *Raume* der *Semivektoren* erster bzw. zweiter Art *gibt* es nach § 6 je *eine Schar*

von ∞^1 invarianten Ebenen, die den Minimalkegel erzeugen. Die rechtsinvarianten Ebenen des § 6 sind jetzt die invarianten Ebenen im Raume der Semivektoren erster Art, und die linksinvarianten Ebenen sind die invarianten Ebenen im Raume der Semivektoren zweiter Art.

Wir können jeden Semivektor erster (zweiter) Art in zwei *spezielle Semivektoren* erster (zweiter) Art zerlegen, *von denen jeder* in einer *invarianten* Ebene liegt. Diese Zerlegung läßt sich einfach mit Hilfe einer primitiven idempotenten Quaternion ϵ nach der Formel

$$\underline{u} = \epsilon \underline{u} + \check{\epsilon} \underline{u}$$

für die Semivektoren erster Art, und der Formel

$$\underline{v} = \underline{v} \epsilon + \underline{v} \check{\epsilon}$$

für die Semivektoren zweiter Art durchführen.

Die in einer invarianten Ebene liegenden Semivektoren erster (zweiter) Art werden Spinoren erster (zweiter) Art genannt. Sie haben also nur zwei unabhängige Komponenten. Jeder Semivektor erster (zweiter) Art kann in zwei Spinoren erster (zweiter) Art zerlegt werden; diese Zerlegung *hängt* aber *noch von der Wahl zweier komplexer Parameter ab*, die die *Ebenen, in welchen diese Spinoren liegen, bestimmen.*

Die Transformationseigenschaften der Spinoren erster (zweiter) Art werden besonders einfach, wenn wir neue, von der Wahl der invarianten Ebene abhängige Basisvektoren einführen. Führen wir diese in derselben Weise wie in § 6 vermittels (40) bzw. (37) ein und bezeichnen wir die Komponenten des Spinors erster (zweiter) Art in diesen neuen Koordinaten mit $\xi_1, \xi_2\,(\eta_1, \eta_2)$, so erhalten wir sofort nach Gleichung (41) für die Spinoren erster Art:

$$\begin{Bmatrix} \xi_1' \\ \xi_2' \end{Bmatrix} = \overline{Q} \begin{Bmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{Bmatrix}$$

und nach Gleichung (39) für die Spinoren zweiter Art:

$$\begin{Bmatrix} \eta_1' \\ \eta_2' \end{Bmatrix} = Q \begin{Bmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{Bmatrix},$$

wo Q die die Quaternion q darstellende Matrix ist. Die Spinoren zweiter Art transformieren sich also konjugiert komplex zu den Spinoren erster Art.

Definiert man die Spinoren ausgehend von Gleichung (45) des vorigen Paragraphen, so geht der individuelle Charakter der invarianten Ebenen, in welchen diese Spinoren liegen, verloren; bei Einführung von der invarianten Ebene angepaßten Basisvektoren ist ja die Transformationsmatrix gleich $\overline{Q}\,(Q)$, also unabhängig von dem diese Ebene bestimmenden

Parameter. Dieser Parameter bleibt selbst natürlich bei eigentlichen LT. invariant, wegen der Invarianz der von ihm bestimmten Ebene.

Wir bemerken noch, daß für zwei in einer invarianten Ebene liegende Semivektoren erster bzw. zweiter Art die nach (48) invariante Quaternion

$$w = \underset{\_}{u}\,\underset{\_}{\check{v}} = \underset{\_}{u}\,\epsilon\check{\epsilon}\,\underset{\_}{\check{v}} = 0$$

bzw. die nach (49) invariante Quaternion

$$s = \underset{\_}{\check{u}}\,\underset{\_}{v} = \underset{\_}{\check{u}}\,\check{\epsilon}\epsilon\,\underset{\_}{v} = 0$$

stets verschwinden muß, also insbesondere das Skalarprodukt zweier in derselben invarianten Ebene liegender Semivektoren erster bzw. zweiter Art stets verschwindet[1]).

Es kann manchmal vorteilhaft sein, die Zerlegung der Semivektoren so auszuführen, daß die beiden invarianten Ebenen $\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2$ ($\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2$), in welche der Raum der Semivektoren erster (zweiter) Art aufgespalten wird, zueinander *unitär orthogonal* sind, d. h. daß für jeden beliebigen in $\mathfrak{r}_1$ ($\mathfrak{p}_1$) liegenden Semivektor erster (zweiter) Art $\overset{1}{u}$ ($\underset{1}{v}$) und für jeden beliebigen in $\mathfrak{r}_2$ ($\mathfrak{p}_2$) liegenden Semivektor erster (zweiter) Art $\overset{2}{u}$ ($\underset{2}{v}$) die Gleichung

$$\overset{1}{u}_1\overline{\overset{2}{u}}_1 + \overset{1}{u}_2\overline{\overset{2}{u}}_2 + \overset{1}{u}_3\overline{\overset{2}{u}}_3 + \overset{1}{u}_4\overline{\overset{2}{u}}_4 = 0, \tag{50}$$

bzw. die Gleichung:

$$\underset{1}{v}_1\overline{\underset{2}{v}}_1 + \underset{1}{v}_2\overline{\underset{2}{v}}_2 + \underset{1}{v}_3\overline{\underset{2}{v}}_3 + \underset{1}{v}_4\overline{\underset{2}{v}}_4 = 0 \tag{51}$$

gilt. Wegen:

$$\overset{1}{u} = \epsilon\overset{1}{u}, \quad \overset{2}{u} = \check{\epsilon}\overset{2}{u}; \qquad (\underset{1}{v} = \underset{1}{v}\epsilon, \ \underset{2}{v} = \underset{2}{v}\check{\epsilon})$$

läßt sich (50) bzw. (51) dann und nur dann erfüllen, wenn

$$\overline{\epsilon}\,\epsilon = \epsilon\overline{\epsilon} = 0 \tag{52}$$

ist. Da aber ϵ immer zugleich mit ϵ idempotent ist und die einzige primitive idempotente Quaternion, für welche (52) gilt, $\check{\epsilon}$ ist, so muß

$$\overline{\epsilon} = \check{\epsilon}$$

sein, also muß ϵ selbstadjungiert sein. Da $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ dann rein imaginär sind, so folgt aus Gleichung (24):

$$\varphi\bar{\chi} = -1.$$

Wir erhalten dann für die Komponenten von ϵ die einfachen Formeln:

$$\varepsilon_1 = -\frac{i}{2}\frac{\varphi+\bar{\varphi}}{1+\varphi\bar{\varphi}}, \quad \varepsilon_2 = -\frac{1}{2}\frac{\varphi-\bar{\varphi}}{1+\varphi\bar{\varphi}}, \quad \varepsilon_3 = -\frac{i}{2}\frac{1-\varphi\bar{\varphi}}{1+\varphi\bar{\varphi}}, \quad \varepsilon_4 = \frac{1}{2}.$$

[1]) Die vierte Komponente des Produktes $u\check{v}$ ist nämlich das Skalarprodukt der Semivektoren u und v.

Zusammenfassend können wir sagen: Die Zerlegung der Semivektoren erster bzw. zweiter Art in zwei Spinoren erster bzw. zweiter Art entspricht genau der Zerlegung der Quaternionen in zwei rechts- bzw. linksinvariante Subalgebren. Jede der ∞^1 invarianten Ebenen im Raume der Semivektoren erster bzw. zweiter Art kann in ihm als Ebene der Spinoren erster bzw. zweiter Art aufgefaßt werden. Die große Einfachheit aller Formeln, wenn man sie durch Quaternionen ausdrückt, läßt die letzteren als geeignetes Hilfsmittel zur Beschreibung der Semivektoren und Spinoren erscheinen.

An dieser Stelle sei auch dem *Fundusz Kultury Narodowej* herzlichst gedankt für die Ermöglichung der Ausführung dieser Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums.

Zusatz bei der Korrektur. Inzwischen habe ich gefunden, daß man vermittelst der Quaternionen sehr einfach eine Wellengleichung aufstellen kann, die bei den Transformationen der vollen Lorentz-Gruppe invariant ist. Sie lautet:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{d}\,\breve{\boldsymbol{\psi}}\,\boldsymbol{a} &= \boldsymbol{\varphi}\,\boldsymbol{b}, \\ \breve{\boldsymbol{d}}\,\boldsymbol{\varphi}\,\boldsymbol{a} &= \breve{\boldsymbol{\psi}}\,\boldsymbol{b}, \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

wo $\boldsymbol{\psi}$ ein Semivektor erster Art und $\boldsymbol{\varphi}$ ein Semivektor zweiter Art ist; $\boldsymbol{d}$ bedeutet die Quaternion, deren Komponenten d_i durch

$$d_i = \frac{\partial}{\partial x_i} - i\,\varepsilon\,\Phi_i$$

gegeben sind, die Φ_i sind dabei die Komponenten des Viererpotentials. $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{b}$ sind beliebige konstante Quaternionen, die nur der Forderung:

$$\boldsymbol{a} = -\,\tilde{\boldsymbol{a}}, \quad \boldsymbol{b} = -\,\tilde{\boldsymbol{b}}$$

unterliegen. Der Viererstrom

$$\boldsymbol{I} = \tilde{\boldsymbol{\psi}}\,\breve{\boldsymbol{a}}\,\boldsymbol{\psi} + \boldsymbol{\varphi}\,\boldsymbol{a}\,\tilde{\boldsymbol{\varphi}}$$

ist dann divergenzfrei.

Das Gleichungssystem (53) zeigt sich als im wesentlichen identisch mit demjenigen von Einstein und Mayer[1]), welches bekanntlich die Existenz zweier Elementarteilchen mit verschiedenen Massen erklärt. In der Quaternionengestalt (53) läßt sich die Diskussion dieses Gleichungssystems aber viel einfacher durchführen wie in einer demnächst an dieser Stelle erscheinenden Arbeit gezeigt werden soll.

[1]) Proc. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam **36**, 497, 1933.

Wilno, Institut für theoretische Physik der Universität.

Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. VI.

Die acht elektrischen Hauptleitfähigkeiten des Bi-Einkristalls im Magnetfeld.

Von **O. Stierstadt** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Mai 1935.)

Es werden die acht „Parameter der magnetischen Widerstandsänderung" für den Wismutkristall besprochen und die Berechtigung der Kohlerschen Ansätze für ihre Ableitung in schwachen Magnetfeldern nachgewiesen. Auf die Bedeutung dieser Parameter für Leitfähigkeitsfragen am Kristall wird hingewiesen, besonders auf ihre Wichtigkeit bei der Diskussion der Anisotropie elektrischer Leitfähigkeiten eines Kristallgitters im Magnetfeld.

I. Einleitung.

In der Elektronentheorie der Metalle ließ sich das Auftreten einer Reihe anomaler, elektrisch-magnetischer Effekte (z. B. anomaler Hall-Effekt, Größe der Widerstandsänderung im Magnetfeld u. a.) nicht einwandfrei erklären, solange man lediglich mit der Vorstellung freier Elektronen arbeitete. Erst mit Hilfe spezieller wellenmechanischer Vorstellungen gelang es Sommerfeld und Franck, Peierls und weiterhin Blochinzew und Nordheim[1]), ein wenigstens qualitatives Verständnis dieser Erscheinungen zu erreichen, indem sie gewisse Besonderheiten der Elektronenbewegung und -energieverteilung im periodischen Kraftfeld eines Kristallgitters berücksichtigten. Jedoch liefert auch diese Behandlung nur ein Bild sehr qualitativer Art; eine explizite Lösung der Fundamentalgleichung für die Elektronenbewegung in einem Kristallgitter erscheint in der wellenmechanischen Behandlung wegen ganz besonderer mathematischer Schwierigkeiten für irreguläre Kristalle im allgemeinen kaum noch möglich.

Diesen theoretischen Versuchen steht die Fülle des experimentellen Materials über das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit eines Kristallgitters bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes gegenüber[2]). Es zeigt sich, daß hier die mögliche Erscheinungsmannigfaltigkeit diejenige der Eleastizitätstheorie in Kristallen bei weitem übertrifft. Daher macht sich auch das Fehlen des allgemeinen theoretischen Rahmens, in den sich die experimentellen Ergebnisse einfügen lassen, hier besonders unangenehm

---

[1]) D. Blochinzew u. L. Nordheim, ZS. f. Phys. **84**, 168, 1933. — [2]) L. Schubnikow u. W. J. de Haas, Comm. Leiden 210; O. Stierstadt, I: ZS. f. Phys. **80**, 636, 1933; II: ebenda **85**, 310, 1933; III: ebenda **85**, 697, 1933; IV: ebenda **87**, 687, 1934; V: ebenda **93**, 676, 1935.

bemerkbar. Zwar kann man — und so wurde bisher fast ausschließlich verfahren — die Ergebnisse nach kristallographischen Gesichtspunkten ordnen. Dabei erhält man aber keine *exakte* Antwort auf die Frage nach Anzahl und Richtung der Hauptleitfähigkeiten, welche ein Kristallgitter im Magnetfeld bezüglich seiner Elektronenleitung charakterisieren. Das ist aber gerade die Frage: *Wieviele und welche Richtungen bzw. Werte der Leitfähigkeit sind bei Anwesenheit eines Magnetfeldes notwendig und hinreichend, um ein Kristallgitter elektrisch vollkommen zu definieren?*

Wegen der erwähnten Schwierigkeiten, die einer elektronentheoretischen Behandlung dieses Problems im Wege stehen, hat es nun M. Kohler[1]) unternommen, zunächst rein formal festzustellen, welche Arten von Orientierungsabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung überhaupt mit den Kristallsymmetrien verträglich sind. Er geht dabei ganz im Sinne der Voigtschen[2]) Behandlungsweise kristallphysikalischer Probleme vor und stellt an den Beginn seiner Untersuchung die beiden folgenden experimentell gut gesicherten Annahmen:

1. Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes im Magnetfeld,

2. Widerstandsänderung proportional zum Quadrat der magnetischen Feldstärke (gültig für kleine Felder).

Unter diesen Bedingungen entwickelt er für sämtliche Kristallsysteme die Parameter der elektrischen Leitfähigkeit, welche zur Charakterisierung eines Kristallgitters im Magnetfeld notwendig und hinreichend sind.

II. Die Parameter der magnetischen Widerstandsänderung des Bi-Einkristalls.

Kohler benutzt zur Formulierung der Bedingung (1) die verallgemeinerte Form des Ohmschen Gesetzes:

$$E_i = \sum_{k=1}^{3} w_{ik} J_k \quad (i = 1, 2, 3). \tag{1}$$

Um eine Widerstandsänderung zu bekommen, welche proportional zum Quadrat der magnetischen Feldstärke ist, wird Gleichung (1) im Magnetfeld wie folgt verallgemeinert:

$$E_i = \sum_{k=1}^{3} w_{ik} J_k + \sum_{k,l,m=1}^{3} R_{iklm} J_k H_l H_m \quad (i = 1, 2, 3). \tag{2}$$

Hier stellt der zweite Summand die durch das Magnetfeld hervorgerufene Widerstandsänderung dar, und der Tensor R_{iklm} ist für ihre Größe maß-

[1]) M. Kohler, Ann. d. Phys. (5) **20**, 891, 1934. — [2]) W. Voigt, Kristallphysik.

gebend. Wir wollen die Komponenten dieses Tensors R die „Parameter der magnetischen Widerstands*änderung*" nennen. Indem Kohler diesen Tensor den Kristallsymmetrien anpaßt, findet er für das im trigonalen System kristallisierende Wismut, daß die folgenden acht voneinander unabhängigen Komponenten seine Widerstandsänderungen im Magnetfeld definieren (wir unterteilen sie gleich in die drei charakteristischen Gruppen):

Gruppe I:
1. R_{3333},
2. $R_{1111} = R_{2222}$.

Gruppe II:
3. $R_{3311} = R_{3322}$,
4. $R_{1133} = R_{2233}$,
5. $R_{1122} = R_{2211}$.

Gruppe III:
6. $R_{3211} = -R_{3222} = R_{3121}$,
7. $R_{1123} = -R_{2223} = R_{2113}$,
8. $R_{3113} = R_{3223}$.

Bezüglich der Indizierung sei darauf hingewiesen, daß nach den Gleichungen (1) und (2) die beiden ersten Indizes (i, k) die Komponenten von Strom und Spannung, die beiden letzten Indizes (l, m) die Komponenten des Magnetfeldes darstellen. Kristallographisch gibt der Index 3 stets die Richtung der Hauptachse (111-Achse) des Kristalls an, der Index 1 die die Richtung einer Nebenachse; Index 2 steht senkrecht dazu. Wir werden die Richtungen gelegentlich mit x_1, x_2, x_3 bezeichnen. Der Zusammenhang dieser Richtungen mit den von uns früher gewählten Bezeichnungen für die verschiedenen Kristalltypen (siehe oben, l. c.) ergibt sich folgendermaßen:

Kristallstab in Richtung 1 gewachsen = $P_1^{\parallel}$-Kristall,
Kristallstab in Richtung 2 gewachsen = $P_1^{\perp}$-Kristall,
Kristallstab in Richtung 3 gewachsen = P_3-Kristall.

In ähnlicher Weise wie man im Fall H (Magnetfeld) = 0 beim Bi-Kristall angeben kann, daß die beiden Richtungen parallel und senkrecht zur Hauptachse seine Leitfähigkeit vollkommen definieren, wollen wir versuchen, an Hand der obigen acht Parameter ein Bild davon zu bekommen, welche Orientierungsmöglichkeiten jetzt, d. h. mit Magnetfeld, die charakteristischen sind.

Gruppe I ist zunächst sehr leicht zu diskutieren. In ihr sind die vier Indizes der auftretenden Parameter R jeweils alle einander gleich, d. h. Strom- und Feldkomponenten liegen in der gleichen Richtung: Wir haben in Gruppe I die Fälle der Widerstandsänderung bei *longitudinaler Mag-*

netisierung vor uns, und zwar in I, 1 für die kristallographische Hauptachse (P_3-Kristall), in I, 2 für die *Ebene* der kristallographischen Nebenachsen ($P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristalle). Diese beiden Fälle — I, 1 und I, 2, d. h. parallel und senkrecht zur Hauptachse — sind im Längsfeld also ebenso notwendig und hinreichend zur Charakterisierung der Leitfähigkeiten des Kristalls wie im Falle $H = 0$ (siehe oben). *Das Längsfeld bringt also hier gegenüber dem feldfreien Fall noch keine größere Mannigfaltigkeit!* Allerdings gelten diese Überlegungen nur für ein H^2-Gesetz (siehe oben, Bedingung 2). Weicht die Widerstandsänderung bei höheren Feldern von diesem Gesetz ab, so sind die Kohlerschen Ergebnisse nicht mehr streng gültig. Vor allem gilt nicht mehr das, was unter den neuen Bedingungen der Gleichung (I, 2): $R_{1111} = R_{2222}$ entsprechen würde, nämlich die Gleichheit der longitudinalen Widerstandsänderung parallel und senkrecht zu einer Nebenachse ($P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristalle). Es ergaben schon früher die Experimente [Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften, III. Teil[1])], daß in der Ebene der drei Nebenachsen des Bi-Kristalls auch bei longitudinalem Magnetfeld eine elektrische Sechszähligkeit bestehen kann, je nachdem ob die Strom- und Feldrichtung parallel oder senkrecht zu einer Nebenachse steht ($P_1^{\parallel}$ und $P_1^{\perp}$). Die dafür vorliegenden Messungen gehen von $H = 2000$ bis 6000 AW/cm und zeigen auch bei der kleinsten Feldstärke ($H = 2000$ AW/cm) noch deutlich eine Sechszähligkeit. Wenn man nun die Annahme macht, daß eine strenge Gültigkeit des H^2-Gesetzes bei $H = 2000$ AW/cm bereits nicht mehr besteht, was nach den Messungen in der Tat berechtigt ist [vgl. Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften I[2])], so könnte die Kohlersche Gleichung (I, 2) unter Umständen bei kleineren Feldern noch Gültigkeit besitzen. Um das zu entscheiden, diene Fig. 1. Hier ist als Funktion des Magnetfeldes H die Stärke der Widerstands*schwankung* S, welche die in Frage stehende Sechszähligkeit bedingt, aufgetragen worden (S in willkürlichen Einheiten). Die Größe dieser Schwankung nimmt mit abnehmender Feldstärke H sehr schnell ab. Wegen des flachen Verlaufs der Kurve in der Umgebung des Nullpunktes ist es indessen nicht mit Sicherheit zu entscheiden, ob für die Schwankung der Wert $S = 0$ schon bei endlichem H auftritt oder erst bei $H = 0$, obwohl das erstere durchaus den Anschein hat. Hier liegen hinreichend exakte Messungen an *orientierten* Einkristallen in *kleinen* Feldern noch nicht genügend vor. Indessen zeigt Fig. 2, daß man mit ziemlicher Sicherheit die Annahme $S = 0$ bei kleinen $H \neq 0$ machen kann. In Fig. 2 sind die

[1]) O. Stierstadt, l. c., Fig. 5 und 6. — [2]) O. Stierstadt, l. c., z. B. Fig. 7b.

Widerstandsänderungen dw/w als Funktion der Feldstärke H aufgetragen, und zwar für die longitudinalen Widerstandsänderungen der $P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristalle, welche nach Gleichung (I, 2) einander gleich sein sollen. Man sieht, daß dies für hohe Feldstärken sicher nicht der Fall ist; hier gilt auch das H^2-Gesetz nicht mehr, sondern bereits ein H-Gesetz. Bei kleinen Feldstärken aber, wo das H^2-Gesetz zur Gültigkeit gelangt, laufen die beiden

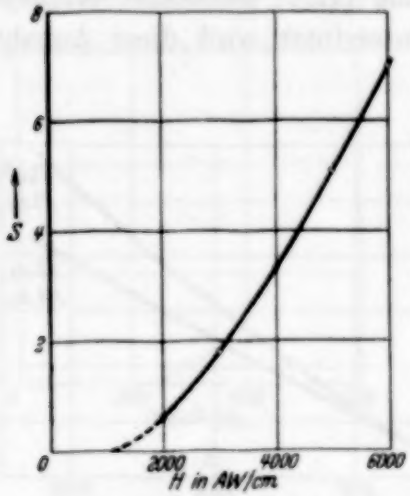


Fig. 1

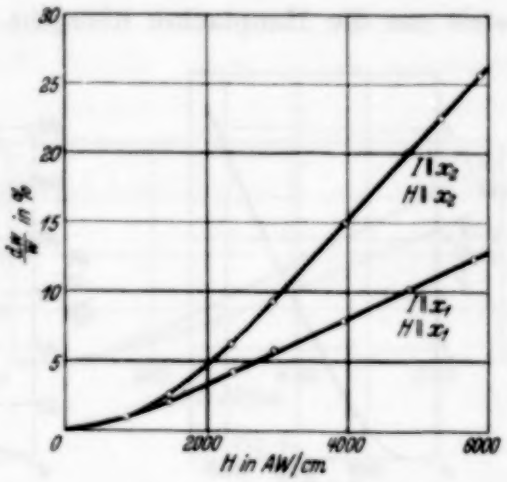


Fig. 2.

Kurven mehr und mehr zusammen und vereinigen sich bei $H \sim 1000$ AW/cm völlig. Es erscheint danach die Kohlersche Gleichung (I, 2) unter den vorausgesetzten Annahmen experimentell durchaus bestätigt.

Wenden wir uns jetzt zunächst der Diskussion der *Gruppe II* zu. Hier sind jeweils die beiden ersten Indizes (Stromspannung) und die beiden letzten (Feldkomponenten) einander gleich, wir haben also Fälle *transversaler Magnetisierung* vor uns. Gleich der erste Term (II, 3), $R_{3311} = R_{3322}$, gibt die Widerstandsänderung in der kristallographischen Hauptachse an (P_3-Kristalle), wenn das Magnetfeld in der Ebene der Nebenachsen verläuft. Das Gleichheitszeichen besagt wieder: *Gleichwertigkeit* der Richtungen 1 und 2, d. h. parallel und senkrecht zu den Nebenachsen. Die experimentellen Ergebnisse zeigten hingegen gerade bei dieser Orientierung erstmalig die *Ungleichwertigkeit* der beiden fraglichen Richtungen [Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften II[1])]. Es war gerade eines der hervorstechendsten Ergebnisse neuerer Arbeiten über die magnetische Widerstandsänderung des Bi-Einkristalls (siehe oben, l. c.), daß der Strom in der Hauptachse mit einer sechsfachen Periodizität schwankt, wenn das Magnetfeld

[1]) O. Stierstadt, l. c., Fig. 15.

in einer dazu senkrechten Ebene rotiert! Die Stärke dieser Schwankung nimmt allerdings mit abnehmendem Felde schnell ab und wurde nur in *starken* Magnetfeldern bis *herab* zu $H = 6000$ AW/cm untersucht. Fig. 3 zeigt, wie rapide der Schwankungsgrad mit der Feldstärke fällt; die Kurve läßt den durchaus berechtigten Schluß zu, daß die Schwankung S schon bei endlichen Feldwerten zu Null wird und somit die sechsfache Periodizität bei kleinen Feldern in die durch Gleichung (II, 3) geforderte Kreissymmetrie um die Hauptachse übergeht. Unterstützt wird diese Annahme

Fig. 3.

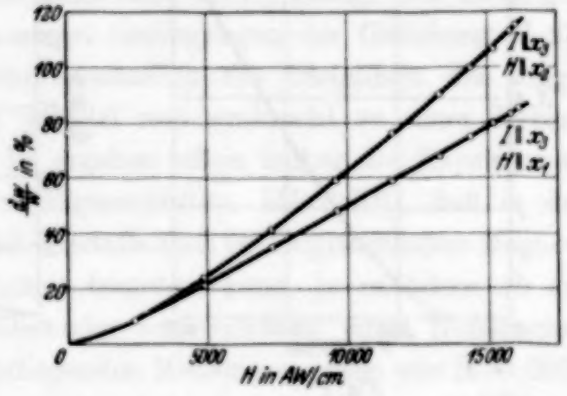


Fig. 4.

noch durch die Kurven der Fig. 4, welche die relative Widerstandsänderung $\mathrm{d}w/w$ als Funktion der Feldstärke H für die Fälle $J \parallel x_3$, $H \parallel x_1$ und $J \parallel x_3$, $H \parallel x_2$ wiedergibt. Die beiden Kurven gehen bei einer Feldstärke von $H \sim 2000$ AW/cm ineinander über. Man erkennt auch an der unteren Kurve ($J \parallel x_3$, $H \parallel x_1$), daß in Feldern von 5000 AW/cm bereits das H^2-Gesetz nicht mehr gilt. Im ganzen finden wir also auch hier die Kohlersche Gleichung nicht im Widerspruch mit dem Experiment.

In ähnlicher Weise lassen sich die Fälle, die den beiden letzten Gleichungen der Gruppe II entsprechen, diskutieren. II, 4 stellt die Widerstandsänderungen parallel und senkrecht zu einer Nabenachse dar, wenn das Magnetfeld parallel zur Hauptachse liegt, II, 5 den gleichen Fall, wenn das Feld senkrecht oder parallel zu der betreffenden Nebenachse liegt (Feld stets senkrecht zum Strom). Die beiden Fälle sind, wie sich experimentell ergibt (siehe oben, l. c.), in starken Feldern *nicht* gleichwertig; vielmehr besteht auch bei dieser Orientierung von Strom, Feld und Kristallachsen eine Ungleichwertigkeit der Richtungen 1 und 2. Dieses wiederum in einer Sechszähligkeit zum Ausdruck kommende Verhalten tritt eben ganz allgemein immer dann in Erscheinung, wenn sich bei einer Drehung

der Elementarzelle um die Hauptachse die Neigungswinkel zwischen den Nebenspaltebenen und den durch das Magnetfeld modifizierten Elektronenbahnen ändert. Wir können aber auch für diese beiden Fälle die Gültigkeit der Kohlerschen Rechnungen in kleinen Feldern sehr wahrscheinlich machen, indem wir von den Ergebnissen für höhere Feldstärken extrapolieren, ähnlich wie oben in I, 2 und II, 3. Dann zeigt sich an Hand der Fig. 5 und 6, daß bis herauf zu etwa $H = 2000$ AW/cm die beiden Fälle

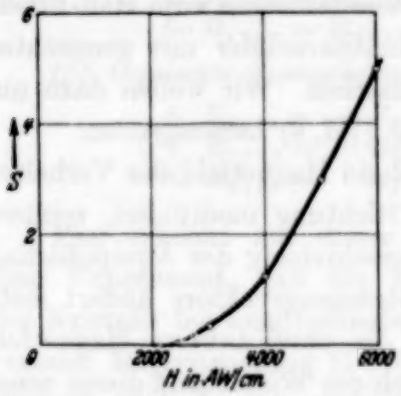


Fig. 5.

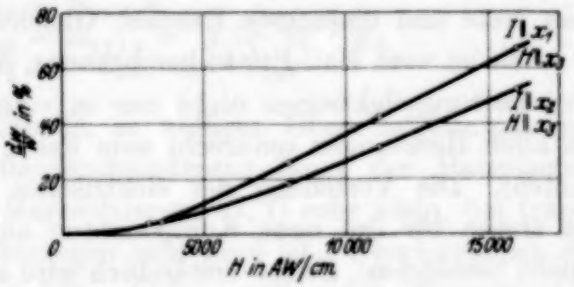


Fig. 6.

$J \parallel x_1$, $H \parallel x_3$ und $J \parallel x_2$, $H \parallel x_3$ einander gleich sind, während in hohen Feldern eine ziemlich starke Diskrepanz zwischen beiden auftritt. Das gleiche gilt für II, 5, wie die Fig. 7 und 8 zeigen. Hier liegt der kritische

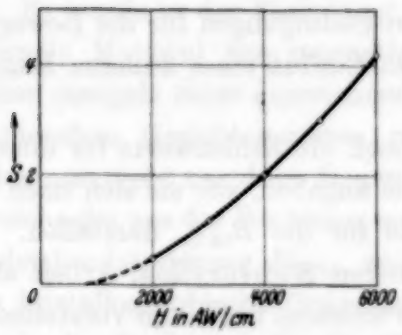


Fig. 7.

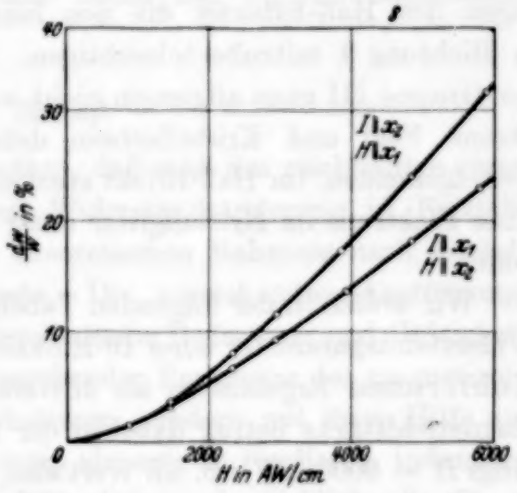


Fig. 8.

Feldwert, bis zu welchem offenbar das H^2-Gesetz und die Kohlersche Rechnung noch gültig sind, bei $H = 800$ bis 1000 AW/cm, und erst dann fallen die Fälle $J \parallel x_1$, $H \parallel x_2$ und $J \parallel x_2$, $H \parallel x_1$ auseinander.

Erheblich schwieriger wird nun eine Diskussion der letzten *Gruppe III* von Widerstandsparametern. Hier sind im allgemeinen die Indizes für Strom und Spannung (i, k) und für die Feldkomponenten (l, m) nicht mehr einander gleich; wir haben es also nicht mehr mit reinen Longitudinal- oder Transversaleffekten zu tun. Vielmehr treten hier die Größen E, J und H in Komponenten zerlegt in Erscheinung und es ist schwer, sich die Parameter so anschaulich zu deuten, wie es bei den Gruppen I und II möglich war. Immerhin gelingt es unter Zuhilfenahme der Vorstellungen vom Hall-Effekt wenigstens, das Auftreten solcher Widerstandsparameter mit gemischten Indizes wie in Gruppe III verständlich zu machen. Wir wollen dazu nur das erste und einfachste Beispiel, Gleichung (III, 6) herausgreifen.

Es ist vom Hall-Effekt her bekannt, daß ein Magnetfeld das Verhalten der Leitungselektronen nicht nur in *einer* Richtung modifiziert, sondern in allen Richtungen senkrecht zum Feld (Verschiebung der Äquipotentiallinien). Die Verteilung des elektrischen Strömungsvektors ändert sich: es treten für ihn neue Komponenten auf, die ohne äußeres Magnetfeld nicht bestanden. Selbstverständlich wird auch der Widerstand dieser *neuen* Richtungen, in denen vorher kein Strom floß, durch das Feld verändert. Das ist aber gerade die Aussage von Gleichung (III, 6), die das Gegenstück zu (II, 3) ist: Liegt das Feld in Richtung 1 und der Strom in Richtung 3, so haben wir nicht lediglich diese Richtung 3 auf ihre Widerstandsänderung hin zu untersuchen, wie in (II, 3), sondern wir haben auch gemäß den Aussagen des Hall-Effektes die neu hinzukommende elektrische Strömung in Richtung 2 mitzuberücksichtigen. So sind die Widerstandsparameter der Gruppe III ganz allgemein nicht nur für eine bestimmte Richtung von Strom, Feld und Kristallachsen definiert, sondern umfassen auch die weitergehenden, im Hall-Effekt steckenden Bedingungen für die Bewegung eines Elektrons im Kristallgitter unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes.

Wir wollen in der folgenden Tabelle noch die Zahlenwerte für die acht Widerstandsparameter eines Bi-Einkristalls angeben, wie sie sich nach den Kohlerschen Ergebnissen als Mittelwerte für die R_{iklm} darstellen. Die Magnetfeldstärke betrug dabei in der früheren Kohlerschen Arbeit allerdings $H = 3000$ AW/cm, ein Wert also, bei welchem nach dem Vorstehenden das H^2-Gesetz schon merklich in ein H-Gesetz übergegangen sein kann. Die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte sind indessen den neuen Kohlerschen Berechnungen (dieses Heft, folgende Arbeit) entnommen, für deren Bereitstellung *vor* der Drucklegung ich Herrn Dr. Kohler sehr dankbar bin.

Tabelle.

Die acht Parameter der magnetischen Widerstandsänderung für den Bi-Kristall.

I. Längseffekt:

1. $R_{3333} = 1{,}04 \cdot 10^{-9}\, w_\perp$ [1])
2. $R_{1111} = R_{2222} = 8{,}3 \cdot 10^{-9}\, w_\perp$

II. Quereffekt:

3. $R_{3311} = R_{3322} = 12{,}4 \cdot 10^{-9}\, w_\perp$
4. $R_{1133} = R_{2233} = 3{,}2 \cdot 10^{-9}\, w_\perp$
5. $R_{1122} = R_{2211} = 12{,}4 \cdot 10^{-9}\, w_\perp$

III. Gemischte Komponenten:

6. $R_{3211} = -R_{3222} = R_{3121}$ [2])
7. $R_{1123} = -R_{2223} = R_{2113} = 2{,}15 \cdot 10^{-9}\, w_\perp$
8. $R_{3113} = R_{3223} = -0{,}25 \cdot 10^{-9}\, w_{45°}$

Man erkennt aus dieser Tabelle, in völliger Übereinstimmung mit dem Experiment, daß die Widerstandsänderung längs der Hauptachse des Kristalls bei longitudinaler Magnetisierung (I, 1) sehr klein, bei transversaler Magnetisierung (II, 3) hingegen sehr groß ist. Überhaupt ist die Widerstandsänderung verhältnismäßig klein, wenn das Magnetfeld H oder eine seiner Komponenten in die Richtung der Hauptachse fällt (II, 4; III, 7; III, 8), in allen anderen Fällen dagegen erheblich größer. Unter den gemischten Komponenten kommen sogar Fälle *negativer* R-Werte vor, in denen also das Magnetfeld nicht eine Widerstands*erhöhung*, sondern eine Widerstands*verringerung* bewirkt, eine bisher nur an ferromagnetischen Stoffen beobachtete Erscheinung.

III. Schluß.

Es wurde in der Einleitung erwähnt, daß man das reichhaltige experimentelle Material der magnetischen Widerstandsänderung in Kristallen bisher mangels eines ausreichenden theoretischen Rahmens nach kristallographischen Gesichtspunkten ordnete. Die vorstehenden Ausführungen sollen nun nicht nur dazu dienen, physikalische Bedeutung und Gültigkeitsbereiche der aus der Rechnung sich ergebenden Parameter der magnetischen Widerstandsänderung R_{iklm} zu diskutieren, sondern mit ihrer Hilfe auch das kristallographische Ordnungsprinzip sicherer zu fundieren, indem man durch die Rechnung die Gewähr dafür bekommt, wirklich alle für die Leitfähigkeit eines Kristalls im Magnetfeld wichtigen Orientierungen erfaßt

[1]) $w_\perp$ bedeutet den spezifischen Widerstand *ohne* Magnetfeld senkrecht zur kristallographischen Hauptachse. — [2]) Hierfür liegen leider noch keine Messungen bei genügend kleinen Feldstärken vor.

zu haben. Eine genaue Kenntnis dieser Richtungen ist z. B. dann von besonderer Bedeutung, wenn man die *Anisotropie* im elektrischen Verhalten des Gitters im Magnetfeld studieren will. *Ohne* Magnetfeld ist sie für den Bi-Kristall durch einen einzigen Zahlenwert, $w_{\parallel}/w_{\perp}$, bestimmt; *mit* Magnetfeld hingegen tritt eine völlige Aufspaltung der Begriffe $w_{\parallel}$ und $w_{\perp}$ ein, oder besser: ein w-Wert ist dann gar nicht mehr durch eine bestimmte Richtung im Gitter charakterisiert. Um auch hier noch bei der Vielzahl der auftretenden Anisotropien w_i/w_k die typischen *Haupt*anisotropien zu erfassen[1]), muß man natürlich zuvor die Hauptleitfähigkeiten des Kristallgitters kennen, d. h. die eingangs gestellte Frage beantworten können: *Wieviele und welche Richtungen der Leitfähigkeit bei Anwesenheit eines Magnetfeldes notwendig und hinreichend sind, um das Gitter elektrisch vollkommen zu definieren.* Das ist aber nach den vorstehenden Ausführungen jetzt möglich.

Nachtrag.

In einer neuen Veröffentlichung (dieses Heft, folgende Arbeit) hat Kohler jetzt auch alle die Fälle, die nach dem Vorstehenden bei Zugrundelegung eines H^2-Gesetzes für die magnetische Widerstandsänderung noch eine Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie in starken Feldern ergaben, durch Berücksichtigung der vierten und sechsten Potenzen von H mit dem Experiment in Einklang gebracht (mit einer einzigen Ausnahme). Es ergibt sich daraus weiter, daß in den bisherigen Arbeiten I bis VI zur magnetischen Widerstandsänderung des Bi-Gitters bereits alle charakteristischen Fälle enthalten waren und somit zu einer umfassenden Darstellung des Anisotropieproblems dieses Gitters alle experimentellen Daten vollständig vorliegen.

Berlin, im März 1935.

[1]) Eine Untersuchung über die elektrischen Leitfähigkeitsanisotropien des Bi-Kristalls ist bereits abgeschlossen und wird in Kürze an dieser Stelle veröffentlicht werden.

Magnetische Widerstandsänderung in Metallkristallen.

Von **Max Kohler** in Berlin.

(Eingegangen am 4. Mai 1935.)

Durch Berücksichtigung höherer Potenzen in der magnetischen Feldstärke lassen sich — bis auf eine Ausnahme — sämtliche experimentell gefundenen Abweichungen vom Verhalten bei kleinen Feldern erklären.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde die Abhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung von der kristallographischen Orientierung der magnetischen Feldstärke und des elektrischen Stromes für kleine magnetische Felder untersucht, wo die Widerstandsänderung proportional zum Quadrat der magnetischen Feldstärke ist. Zum Vergleich der Ergebnisse mit dem Experiment kamen damals nur die Stierstadtschen Versuche[2]) an Bi in Frage, da nur bei diesen die Grundvoraussetzung der quadratischen Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der magnetischen Feldstärke einigermaßen erfüllt war. Die niedrigste Feldstärke, bei der Stierstadt noch experimentelle Daten gab, war im allgemeinen 3000 AW/cm. Aus den Diagrammen, die die Feldabhängigkeit der Widerstandsänderung eines bestimmten Kristallstabes darstellen, ergab sich, daß die Grundvoraussetzung bei dieser Feldstärke für manche Kristallstäbe nur noch sehr mangelhaft gültig war. Dementsprechend konnte nur ein Teil des experimentellen Materials gedeutet werden. Umgekehrt konnten mehrere theoretische Folgerungen nicht geprüft werden, weil die verwendeten magnetischen Feldstärken nicht klein genug waren. Durch eine neue Arbeit von Stierstadt[3]) ist auf die Widerstandsänderung bei kleinen Feldern neues Licht geworfen worden. Sie bestätigt wichtige Folgerungen der theoretischen Ansätze. Die früheren Symmetriebetrachtungen für Bi ergaben für die Parameter der quadratischen Widerstandsänderung R_{iklm} $(i, k, l, m = 1, 2, 3)$ folgende Symmetriebeziehungen:

$$R_{1111} = R_{2222}, \tag{I}$$

$$R_{1122} = R_{2211}, \tag{II}$$

$$R_{3311} = R_{3322}, \tag{III}$$

$$R_{1133} = R_{2233}, \tag{IV}$$

$$\left.\begin{aligned} R_{3211} &= -R_{3222} = R_{3121}, \\ R_{1123} &= -R_{2223} = R_{2113}, \\ R_{3113} &= \quad R_{3223}. \end{aligned}\right\} \tag{V}$$

[1]) M. Kohler, Ann. d. Phys. **20**, 891, 1934. — [2]) O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **80**, 636, 1933; **85**, 310, 1933; **85**, 697, 1933; **87**, 687, 1934; **93**, 676, 1935. — [3]) Ebenda, vorhergehende Arbeit. Im folgenden sind sämtliche Arbeiten von Stierstadt der Reihe nach mit Stierstadt I, ... Stierstadt VI bezeichnet.

Der trigonalen Achse entspricht die x_3-Achse, einer zweizähligen Achse die x_1-Achse.

Die Beziehung (I) besagt Gleichheit der longitudinalen Widerstandsänderung von Kristallstäben, die parallel zu einer binären Achse oder senkrecht dazu in der Hauptspaltebene gerichtet sind, oder in der Stierstadtschen Bezeichnungsweise, Gleichheit von $P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristallen. Der Beziehung (II) entspricht Gleichheit der transversalen Widerstandsänderung von $P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristallen, wenn das Magnetfeld auch gleichzeitig senkrecht zur Hauptachse ist. Diese beiden Folgerungen können nach Stierstadt[1]) als bestätigt betrachtet werden für Felder unterhalb 1000 AW/cm. Bei höheren Feldstärken weichen die $P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristalle hinsichtlich ihrer longitudinalen und transversalen Widerstandsänderung systematisch voneinander ab. Die Übergangstypen $P_1^{\parallel} - P_1^{\perp}$ zeigen dann bekanntlich die Sechszähligkeit in der Widerstandsänderung[2]).

Gleichung (III) drückt Gleichwertigkeit von P_3-Kristallen aus bei transversaler Magnetisierung, wenn das Magnetfeld in Richtung einer binären Achse oder senkrecht dazu steht. Gleichung (IV) besagt Gleichheit der transversalen Widerstandsänderung von $P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristallen, das Magnetfeld in Richtung der trigonalen Hauptachse. Diese beiden Folgerungen der Theorie sind[2]) mit ziemlicher Sicherheit unterhalb von 2500 AW/cm erfüllt. Für höhere Feldstärken aber keineswegs mehr. Es ergibt sich bei Drehung eines P_3-Kristalls um seine Längsachse und transversaler Magnetisierung die insbesondere von Schubnikow und de Haas[3]) untersuchte Sechszähligkeit. Auch die Gleichwertigkeit von $P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristallen, wenn das Magnetfeld in Richtung der Hauptachse fällt, scheint nach Stierstadt[4]) oberhalb von 2500 AW/cm nicht mehr vorhanden zu sein. Allerdings liegen in diesem Fall keine Messungen an Übergangstypen $P_1^{\parallel} - P_1^{\perp}$ vor.

Es sollen noch kurz diejenigen Erscheinungen zusammengestellt werden, die durch die Annahme quadratischer Feldabhängigkeit *nicht* gedeutet werden können:

a) Die höheren Fourier-Koeffizienten von $P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristallen in Stierstadt I.

b) Das Auftreten der Sechszähligkeit bei longitudinaler Magnetisierung von Kristallen der Übergangsserie $P_1^{\parallel} - P_1^{\perp}$ (Stierstadt III).

---

[1]) ZS. f. Phys., vorhergehende Arbeit. — [2]) Stierstadt II, Fig. 5 und 7. — [3]) L. Schubnikow u. W. J. De Haas, Comm. Leiden 207d und 210. — [4]) Stierstadt VI.

c) Das Auftreten der Sechszähligkeit bei transversaler Magnetisierung von Kristallen der Übergangsserie $P_1^{\parallel} - P_1^{\perp}$, Feld senkrecht zur Hauptachse (Stierstadt III).

d) Die Sechszähligkeit bei transversaler Magnetisierung von P_3-Kristallen (Stierstadt II).

e) Der Unterschied im Verhalten von $P_3^{\parallel}$ und $P_3^{\perp}$ in Stierstadt I.

f) Das verschiedene Verhalten von $P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristallen bei transversaler Magnetisierung, das Magnetfeld in Richtung der Hauptachse (Stierstadt V und VI).

Es wird im folgenden der Versuch gemacht, diese Erscheinungen unter der Annahme der Gültigkeit des verallgemeinerten Ohmschen Gesetzes, und Berücksichtigung höherer Potenzen als der zweiten in der magnetischen Feldstärke, zu deuten. Da experimentell bisher ausschließlich Bi-Kristalle verwendet wurden, sollen auch hier die Untersuchungen nur für Kristalle der Bi-Symmetrie durchgeführt werden. Trotzdem können die Betrachtungen leicht auf Kristalle anderer Kristallsymmetrien ausgedehnt werden.

Die magnetische Widerstandsänderung ist sicher dann eine gerade Funktion der magnetischen Feldstärke, wenn man sie durch Kommutieren der magnetischen Feldstärke und Mittelwertbildung bestimmt. Außer den quadratischen Gliedern in der magnetischen Feldstärke kämen also Glieder der vierten und sechsten Potenz in Frage. Es wird sich zeigen, daß man nur bis zur sechsten Potenz zu gehen braucht, um beinahe sämtliche Abweichungen von dem Verhalten bei kleinen Feldstärken zu bekommen.

Das Ohmsche Gesetz soll im Magnetfeld lauten ($\mathfrak{E}$ elektrische Feldstärke, $\mathfrak{J}$ Stromdichte, $\mathfrak{H}$ Magnetfeld):

$$E_i = \sum_{k=1}^{3} w_{ik} J_k + \sum_{k,l,m=1}^{3} R'_{iklm} J_k H_l H_m + \sum_{k,l,m,n,o,=1}^{3} R'_{iklmno} J_k H_l H_m H_n H_o$$

$$+ \sum_{k,l,m,n,o,p,q=1}^{3} P'_{iklmnopq} J_k H_l H_m H_n H_o H_p H_q.$$

Die R'_{iklmno} bzw. $P'_{iklmnopq}$ verhalten sich gegenüber Drehungen des Koordinatensystems wie die Komponenten eines Tensors sechsten bzw. achten Ranges. Die in der magnetischen Feldstärke quadratischen Glieder lassen wir in Zukunft weg, da sie schon in der früheren Arbeit untersucht sind. Zur Vereinfachung können zunächst zwei Tensoren mit den

Komponenten λ'_{iklmn} und $\lambda''_{iklmnop}$ so abgespalten werden, daß sowohl R'_{iklmno} und $P'_{iklmnopq}$ in den ersten beiden Indizes symmetrisch sind, wie dies auch in der früheren Arbeit geschehen ist. Man zerlege:

$$E_i = \sum_{k=1}^{3} w_{ik} J_k + [\mathfrak{J}\mathfrak{Q}]_i + \sum_{k,l,m,n,o=1}^{3} R_{iklmno} J_k H_l H_m H_n H_o + \sum_{k,l,m,n,o,p,q=1}^{3} P_{iklmnopq} J_k H_l H_m H_n H_o H_p H_q,$$

wobei

$$L_i = \sum_{k,l,m,n=1}^{3} \lambda'_{iklmn} H_k H_l H_m H_n + \sum_{k,l,m,n,o,p=1}^{3} \lambda''_{iklmnop} H_k H_l H_m H_n H_o H_p.$$

Die Tensoren λ' und λ'' tragen nichts zur Widerstandsänderung bei, da die entsprechende Feldstärke $[\mathfrak{J}\mathfrak{Q}]$ senkrecht zum Strom steht. Um nicht immer alle sechs oder gar acht Indizes mitschleppen zu müssen, führen wir eine neue Bezeichnungsweise durch. Die beiden ersten Indizes i und k charakterisieren die elektrische Feldstärke und die Stromdichte, sie sollen unverändert beibehalten werden. Dagegen soll der dritte Index in der neuen Bezeichnung die Potenz in H_1 angeben, der vierte Index die Potenz in H_2. Die Potenz in H_3 ergibt sich dann einfach daraus, daß die Summe der Potenzen von H_1 und H_2 und H_3 gleich 4 bzw. 6 sein muß. Der dritte und vierte Index sollen oben geschrieben werden. Zum Unterschied gegenüber den unteren Indizes werden sie im allgemeinen mit griechischen Buchstaben bezeichnet. Nun lautet das Ohmsche Gesetz:

$$E_i = \sum_{k=1}^{3} w_{ik} J_k + \sum_{\alpha,\beta=0}^{4} \sum_{k=1}^{3} R_{ik}^{\alpha\beta} J_k H_1^{\alpha} H_2^{\beta} H_3^{4-\alpha-\beta} + \sum_{\alpha,\beta=0}^{6} \sum_{k=1}^{3} P_{ik}^{\alpha\beta} J_k H_1^{\alpha} H_2^{\beta} H_3^{6-\alpha-\beta}. \quad (1)$$

Dieses Gesetz ist den Kristallsymmetrien zu unterwerfen. Die in der früheren Arbeit verwendete Methode zur Anpassung an die Symmetrien des Kristalls ist hier nicht mehr anwendbar, wegen zu großer mathematischer Komplikationen. Dasselbe gilt für eine von C. Hermann[1]) entwickelte sehr elegante Methode. Es wird hier die wohl einfachste Methode angegeben, um für alle praktischen Fälle die Anpassung an Symmetrieelemente elementar durchführen zu können.

---

[1]) C. Hermann, ZS. f. Krist. (A) **89**, 32, 1934.

§ 1. Neuberechnung der Parameter zweiter Ordnung R_{iklm} der Widerstandsänderung.

In der früheren Arbeit wurden die Werte der Parameter R_{iklm} aus Messungen bei 3000 AW/cm, wo das quadratische Gesetz der Widerstandsänderung schon merklich versagt, ermittelt. Die so erhaltenen Werte sind demgemäß ungenau. Nach der neuen Veröffentlichung von Stierstadt (Stierstadt VI) ist eine bessere Bestimmung möglich. Wie sich zeigt, sind die früher erhaltenen Werte durchweg zu klein. Es folgt:

$$\begin{aligned} R_{1111} &= R_{2222} = 8{,}3 \cdot 10^{-9}\, w_\perp, \\ R_{1122} &= R_{2211} = 12{,}4 \cdot 10^{-9}\, w_\perp, \\ R_{1133} &= R_{2233} = 3{,}2 \cdot 10^{-9}\, w_\perp, \\ R_{3311} &= R_{3322} = 12{,}4 \cdot 10^{-9}\, w_\perp, \\ R_{3333} &= 1{,}04 \cdot 10^{-9}\, w_\perp. \end{aligned}$$

$w_\perp$ bedeutet den spezifischen Widerstand senkrecht zur Hauptachse ohne Magnetfeld, $w_\parallel$ entsprechend parallel zur Hauptachse. Bei der Berechnung dieser Zahlwerte ist $w_\parallel / w_\perp = 1{,}27$ zugrunde gelegt.

Die Parameter $2\,R_{2223}$ und $2\,R_{1123}$ hatten wir aus Messungen an $P_2^\perp$-Kristallen in Stierstadt I und an $P_1^\parallel$-Kristallen in Stierstadt II ermittelt. Bedeutet φ im ersten Fall den Winkel zwischen Strom und Magnetfeld, so ergab sich für die Widerstandsänderung:

$$\Delta w = (R_{2222} \cos^2 \varphi + R_{2233} \sin^2 \varphi - 2\,R_{2223} \sin \varphi \cos \varphi)\, H^2.$$

Im zweiten Fall sei φ der Winkel zwischen Magnetfeld und der x_2-Achse. Die Widerstandsänderung ist dann:

$$\Delta w = (R_{1122} \cos^2 \varphi + R_{1133} \sin^2 \varphi + 2\,R_{1123} \sin \varphi \cos \varphi) \cdot H^2.$$

Die Terme $-2\,R_{2223} \sin \varphi \cos \varphi$ und $2\,R_{1123} \sin \varphi \cos \varphi$ bedingen, daß die Widerstandsänderung ihre Maximalwerte nicht mehr bei 0 und 90^0 annimmt, sondern bei dazwischenliegenden Werten. Die Verschiebung φ_1 bzw. φ_2 der Extremwerte ist im ersten Fall:

$$\operatorname{tg} 2\varphi_1 = -\frac{2\,R_{2223}}{R_{2222} - R_{2233}},$$

im zweiten Fall:

$$\operatorname{tg} 2\varphi_2 = \frac{2\,R_{1123}}{R_{1122} - R_{1133}}.$$

Auf Grund der Symmetriebedingungen ist nun $R_{1133} = R_{2233}$; $R_{1111} = R_{2222}$; $2\,R_{1123} = -2\,R_{2223}$. Da der transversale Widerstands-

änderungsparameter R_{1122} wesentlich größer ist als der longitudinale Parameter R_{1111}, so folgt $\varphi_2 < \varphi_1$. Die Versuche sind nicht genau genug, um dies entscheiden zu können. Nimmt man $\varphi_1 = 20^0$, so folgt

$$2\,R_{2223} = -4{,}3 \cdot 10^{-9}\, w_\perp .$$

Das einzige noch nicht bestimmte Wertetripel ist $R_{3211} = -R_{3222} = R_{3121}$. Diese Parameter könnte man etwa ermitteln aus der transversalen Widerstandsänderung der Übergangsserie $P_1^\perp - P_3^{||}$, das Magnetfeld immer in Richtung der x_1-Achse. Es wäre dann:

$$E_2 = R_{2211} J_2 H^2 + R_{2311} J_3 H^2;\; E_3 = R_{3211} J_2 H^2 + R_{3311} J_3 H^2.$$

Daraus, wenn $J_2 = J\cos\varphi$, $J_3 = J\sin\varphi$ gesetzt wird:

$$\Delta w = (R_{2211}\cos^2\varphi + R_{3311}\sin^2\varphi + 2\,R_{3211}\sin\varphi\cos\varphi)\,H^2.$$

Leider liegen derartige Messungen bei genügend kleinen Feldstärken nicht vor.

§ 2. Widerstandsänderung in isotropen Körpern.

Das Ohmsche Gesetz muß in isotropen Körpern invariant sein gegenüber sämtlichen räumlichen Drehungen des Koordinatensystems. Ein solches Gesetz muß sich in Vektorform schreiben lassen. Es müssen Vektoren aus den beiden Vektoren $\mathfrak{J}$ und $\mathfrak{H}$ so gebildet werden, daß $\mathfrak{J}$ linear und $\mathfrak{H}$ in gerader Potenz auftritt. Die einzigen Vektoren dieser Art sind:

$$(P_1 H^2 + P_2 H^4 + \cdots)\,\mathfrak{J}; \qquad (P_1' + P_2' H^2 + \cdots)\cdot(\mathfrak{J}\mathfrak{H})\,\mathfrak{H}$$

$$(P_1'' + P_2'' H^2 + \cdots)\,[\mathfrak{H}\,[\mathfrak{J}\mathfrak{H}]];\; (P_1''' + P_2''' H^2 + \cdots)\,\big[\mathfrak{H}\big[\mathfrak{H}\big[\mathfrak{H}[\mathfrak{J}\mathfrak{H}]\big]\big]\big] \text{ usw.}$$

Die letzten Ausdrücke lassen sich auf die beiden ersten zurückführen. Denn es ist:

$$[\mathfrak{H}\,[\mathfrak{J}\mathfrak{H}]] = \mathfrak{J}\cdot H^2 - \mathfrak{H}\cdot(\mathfrak{J}\mathfrak{H}) \text{ und } \big[\mathfrak{H}\big[\mathfrak{H}\,[\mathfrak{H}\,[\mathfrak{J}\mathfrak{H}]]\big]\big] = -[\mathfrak{H}\,[\mathfrak{J}\mathfrak{H}]]\cdot H^2$$

usw. Die allgemeinste Form des Ohmschen Gesetzes in isotropen Körpern lautet demnach:

$$\begin{aligned} E_i &= w\cdot J_i + (P_1 H^2 + P_2 H^4 + \cdots)\cdot J_i + (P_1' + P_2' H^2 + \cdots)(\mathfrak{J}\mathfrak{H})\cdot H_i \\ &= w\cdot J_i + [P_1 + P_1' + (P_2 + P_2')\,H^2 + \cdots](\mathfrak{J}\mathfrak{H})\,H_i \\ &\qquad + (P_1' + P_2' H^2 + \cdots)\,[\mathfrak{H}\,[\mathfrak{J}\mathfrak{H}]]_i . \end{aligned}$$

w bedeutet den Widerstand ohne Magnetfeld.

Es sei in der x_1-Richtung eine Stromdichte J vorhanden. Das magnetische Feld bilde mit dem Strom den Winkel φ. Es ist dann:

$$\Delta w = \frac{E_1}{J_1} - w = [(P_1 + P_1') H^2 + (P_2 + P_2') H^4 + \cdots] \cdot \cos^2 \varphi + (P_1 H^2 + P_2 H^4 + \cdots) \sin^2 \varphi.$$

D. h. es folgt das experimentell bestätigte $\cos^2$-Gesetz. Die Funktion $H^2 [(P_1 + P_1') + (P_2 + P_2') H^2 + \cdots]$ hat die Bedeutung der longitudinalen, die Funktion $P_1 H^2 + P_2 H^4 + \cdots$ die der transversalen Widerstandsänderung. Die erste werde mit P_l, die zweite mit P_t bezeichnet. Mit diesen Abkürzungen kann das Ohmsche Gesetz im Magnetfeld und isotropen Körpern wie folgt geschrieben werden:

$$E_i = w \cdot J_i + \frac{P_l}{H^2} (\mathfrak{J}\mathfrak{H}) H_i + \frac{P_t}{H^2} \cdot \left[\mathfrak{H}[\mathfrak{J}\mathfrak{H}]\right]_i.$$

§ 3. Umformung des Ohmschen Gesetzes für Kristalle.

In kristallinen Körpern muß das Ohmsche Gesetz nicht gegenüber sämtlichen Drehungen des Raumes invariant sein, sondern nur gegenüber den Decktransformationen des Kristalls. Da der Vorgang der Widerstandsänderung, wie aus unserem allgemeinen Ansatz (1) für das Ohmsche Gesetz hervorgeht, zentrisch symmetrisch ist, lassen sich die Decktransformationen der noch elf verschiedenen Kristallklassen aus Drehungen allein zusammensetzen. Die obige Form des Ohmschen Gesetzes in isotropen Körpern ist auch gegenüber den Decktransformationen der Kristalle invariant, und dementsprechend in allen Kristallen möglich. Zu den Gliedern für den isotropen Körper werden in Kristallen aber noch Zusatzglieder hinzutreten, die nur gegenüber den speziellen Kristalldecktransformationen invariant sind und in isotropen Körpern verschwinden. Aus unserem allgemeinen Ansatz (1) werden wir zweckmäßig die Glieder herausziehen, die gegenüber sämtlichen räumlichen Drehungen invariant sind. Wir schreiben das Ohmsche Gesetz in der Form:

$$E_i = \sum_{k=1}^{3} w_{ik} J_k + \frac{P_l}{H^2} (\mathfrak{J}\mathfrak{H}) H_i + \frac{P_t}{H_2} \left[\mathfrak{H}[\mathfrak{J}\mathfrak{H}]\right] + \sum_{\alpha,\beta=0}^{4} \sum_{k=1}^{3} R_{ik}^{\alpha\beta} J_k H_1^{\alpha} H_2^{\beta} H_3^{4-\alpha-\beta} + \sum_{\alpha,\beta=0}^{6} \sum_{k=1\cdot 3} P_{ik}^{\alpha\beta} J_k H_1^{\alpha} H_2^{\beta} H_3^{6-\alpha-\beta}. \quad (2)$$

P_l und P_t sind jetzt auch nur Funktionen der magnetischen Feldstärke, deren höchste Potenz 6 ist. Die jetzigen $R_{ik}^{\alpha\beta}$ und $P_{ik}^{\alpha\beta}$ sind natürlich andere als im Ansatz (1). Dieselbe Bezeichnungsweise kann wohl kaum zu Miß-

verständnissen Anlaß geben. Die jetzigen $R_{ik}^{\alpha\beta}$ und $P_{ik}^{\alpha\beta}$ sind für einen isotropen Körper Null. Die in der magnetischen Feldstärke quadratischen Glieder sind überhaupt weggelassen.

Die Symmetrien des Bi-Kristalls bestehen aus einer dreizähligen Achse und drei dazu senkrechten, um 120^0 gegeneinander geneigten zweizähligen Achsen. Die x_3-Achse des Koordinatensystems sei in Richtung der Hauptachse, die x_1-Achse in Richtung einer zweizähligen Achse. Leicht läßt sich (2) der zweizähligen Achse um die x_1-Achse anpassen. Die Decktransformation lautet: $x_2' = -x_2$, $x_3' = -x_3$. Soll das Ohmsche Gesetz (2) gegenüber dieser Transformation invariant sein, so müssen sämtliche Parameter $R_{ik}^{\alpha\beta}$ bzw. $P_{ik}^{\alpha\beta}$ verschwinden, für die

1. $i = k = 1$, α ungerade,
2. i und $k \neq 1$, α ungerade,
3. $i = 2$ oder 3, $k = 1$, α gerade.

Schwieriger gestaltet sich die Anpassung der Parameter $R_{ik}^{\alpha\beta}$ und $P_{ik}^{\alpha\beta}$ an die trigonale Achse.

§ 4. Behandlung der Fälle, wo sowohl der elektrische Strom als auch das Magnetfeld senkrecht zur trigonalen Hauptachse ist.

Für die den Parametern $R_{ik}^{\alpha\beta}$ bzw. $P_{ik}^{\alpha\beta}$ entsprechende elektrische Feldstärke sei im folgenden dieselbe Bezeichnung gebraucht, wie bisher für die gesamte elektrische Feldstärke. Es folgt dann mit Rücksicht auf die Ergebnisse des vorigen Paragraphen hinsichtlich der Beschränkungen durch die zweizählige Achse in der x_1-Richtung:

$$\begin{aligned} E_1 = {} & R_{11}^{40} J_1 H_1^4 + R_{11}^{22} J_1 H_1^2 H_2^2 + R_{11}^{04} J_1 H_2^4 + R_{12}^{31} J_2 H_1^3 H_2 + R_{12}^{13} J_2 H_1 H_2^3 \\ & + P_{11}^{60} J_1 H_1^6 + P_{11}^{42} J_1 H_1^4 H_2^2 + P_{11}^{24} J_1 H_1^2 H_2^4 + P_{11}^{06} J_1 H_2^6 + P_{12}^{51} J_1 H_1^5 H_2 \\ & + P_{12}^{33} J_2 H_1^3 H_2^3 + P_{12}^{15} J_2 H_1 H_2^5. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_2 = {} & R_{22}^{40} J_2 H_1^4 + R_{22}^{22} J_2 H_1^2 H_2^2 + R_{22}^{04} J_2 H_2^4 + R_{21}^{31} J_1 H_1^3 H_2 + R_{21}^{13} J_1 H_1 H_2^3 \\ & + P_{22}^{60} J_2 H_1^6 + P_{22}^{42} J_2 H_1^4 H_2 + P_{22}^{24} J_2 H_1^2 H_2^4 + P_{22}^{06} J_2 H_2^6 + P_{21}^{51} J_1 H_1^5 H_2 \\ & + P_{21}^{33} J_2 H_1^3 H_2^3 + P_{21}^{15} J_2 H_1. \end{aligned}$$

Es sei ϑ der Winkel der magnetischen Feldstärke mit der x_1-Achse, φ der Winkel zwischen Strom und Magnetfeld, so daß:

$$J_1 = J\cos(\vartheta - \varphi);\quad J_2 = J\sin(\vartheta - \varphi);\quad J_3 = 0.$$
$$H_1 = H\cos\vartheta;\qquad H_2 = H\sin\vartheta;\qquad H_3 = 0.$$

Führt man für die Komponenten von $\mathfrak{J}$ und $\mathfrak{H}$ diese Werte ein, so wird die Widerstandsänderung:

$$\Delta w = \frac{E_1 \cdot \cos(\vartheta - \varphi) + E_2 \sin(\vartheta - \varphi)}{|J|} = A\cos^2\varphi + 2B\sin\varphi\cos\varphi + C\sin^2\varphi, \quad (3)$$

wo A, B, C Abkürzungen für folgende Größen sind:

$$\begin{aligned} A = {} & [R_{11}^{40}\cos^6\vartheta + (R_{11}^{22} + R_{22}^{40} + 2R_{12}^{31})\cos^4\vartheta\sin^2\vartheta \\ & + (R_{11}^{04} + R_{22}^{22} + 2R_{12}^{13})\cos^2\vartheta\sin^4\vartheta + R_{22}^{04}\sin^6\vartheta]H^4 + [P_{11}^{60}\cos^8\vartheta \\ & + (P_{11}^{42} + P_{22}^{60} + 2P_{12}^{51})\cos^6\vartheta\sin^2\vartheta + (P_{11}^{24} + P_{22}^{42} + 2P_{12}^{33})\cos^4\vartheta\sin^4\vartheta \\ & + (P_{11}^{06} + P_{22}^{24} + 2P_{12}^{15})\cos^2\vartheta\sin^6\vartheta + P_{22}^{06}\sin^8\vartheta]H^6. \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} B = {} & [(R_{11}^{40} - R_{12}^{31} - R_{22}^{40})\cos^5\vartheta\sin\vartheta + (R_{11}^{22} + R_{12}^{31} - R_{12}^{13} \\ & - R_{22}^{22})\cos^3\vartheta\sin^3\vartheta + (R_{11}^{04} + R_{12}^{13} - R_{22}^{04})\cos\vartheta\sin^5\vartheta]H^4 \\ & + [(P_{11}^{60} - P_{22}^{60} - P_{12}^{51})\cos^7\vartheta\sin\vartheta + (P_{11}^{42} + P_{12}^{51} - P_{12}^{33} \\ & - P_{22}^{42})\cos^5\vartheta\sin^3\vartheta + (P_{11}^{24} + P_{12}^{33} - P_{12}^{15} - P_{22}^{24})\cos^3\vartheta\sin^5\vartheta \\ & + (P_{11}^{06} + P_{12}^{15} - P_{22}^{06})\cos\vartheta\sin^7\vartheta]H^6. \end{aligned} \quad (4b)$$

$$\begin{aligned} C = {} & [R_{22}^{40}\cos^6\vartheta + (R_{11}^{40} + R_{22}^{22} - 2R_{12}^{31})\cos^4\vartheta\sin^2\vartheta + (R_{11}^{22} + R_{22}^{04} \\ & - 2R_{12}^{13})\cos^2\vartheta\sin^4\vartheta + R_{11}^{04}\sin^6\vartheta]H^4 + [P_{22}^{60}\cos^8\vartheta + (P_{11}^{60} \\ & + P_{22}^{42} - 2P_{12}^{51})\cos^6\vartheta\sin^2\vartheta + (P_{11}^{42} + P_{22}^{24} - 2P_{12}^{33})\cos^4\vartheta\sin^4\vartheta \\ & + (P_{11}^{24} + P_{22}^{06} - 2P_{12}^{15})\cos^2\vartheta\sin^6\vartheta + P_{11}^{06}\sin^8\vartheta]H^6. \end{aligned} \quad (4c)$$

Die Form des Ausdrucks für Δw muß bei einer Drehung des Koordinatensystems um die trigonale Achse um 120^0 unverändert bleiben. Dem entspricht eine Änderung des Winkels ϑ um 120^0. Dies ist bei beliebigem Winkel φ zwischen Strom und Magnetfeld nur dann der Fall, wenn die Koeffizienten A, B, C in (3) die Periode 120^0 haben. Es muß also sein:

$$\begin{aligned} A = {} & (a_1H^4 + a_1'H^6)\cos 3\vartheta + (a_2H^4 + a_2'H^6)\cos 6\vartheta + \cdots \\ & + (a_1''H^4 + a_1'''H^6)\sin 3\vartheta + \cdots \end{aligned} \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} B = {} & (b_1H^4 + b_1'H^6)\cos 3\vartheta + (b_2H^4 + b_2'H^6)\cos 6\vartheta + \cdots \\ & + (b_1''H^4 + b_1'''H^6)\sin 3\vartheta + \cdots \end{aligned} \quad (5b)$$

$$\begin{aligned} C = {} & (c_1H^4 + c_1'H^6)\cos 3\vartheta + (c_2H^4 + C_2'H^6)\cos 6\vartheta + \cdots \\ & + (c_1''H^4 + c_1'''H^6)\sin 3\vartheta + \cdots \end{aligned} \quad (5c)$$

Nun ist:

$$\left.\begin{aligned}&\cos n\,\vartheta = \cos^n\vartheta - \binom{n}{2}\cos^{n-2}\vartheta\sin^2\vartheta + \binom{n}{4}\cos^{n-4}\vartheta\sin^4\vartheta - \cdots\\ &\text{und}\\ &\sin n\,\vartheta = \binom{n}{1}\cos^{n-1}\vartheta\sin\vartheta - \binom{n}{3}\cos^{n-3}\vartheta\sin^3\vartheta + \cdots\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Diese beiden Formeln sind die einzigen homogenen Ausdrücke n-ter Ordnung in $\cos\vartheta$ und $\sin\vartheta$ für $\cos n\vartheta$ und $\sin n\vartheta$, wie man leicht durch Induktion beweisen kann. Es sei schon für $n-2$ bewiesen (dies ist sicher richtig für $n-2=0$ und $n-2=2$). Angenommen, es gäbe noch einen anderen Ausdruck n-ter Ordnung für $\cos n\vartheta$, etwa $a_0\cos^n\vartheta + a_1\cos^{n-2}\vartheta\sin^2\vartheta + \cdots$ (ungerade Potenzen in $\sin\vartheta$ können nicht auftreten, da $\cos n\vartheta$ eine gerade Funktion von ϑ ist). Dieser Ausdruck müßte also identisch sein mit (6). Aus der Gleichheit für $\vartheta = 0^0$ und $\vartheta = 90^0$ folgt $a_0 = 1$, und $a_{n/2} = (-1)^{n/2}$ *). In der Gleichung, die die Identität der beiden homogenen Ausdrücke n-ter Ordnung besagt, können demnach die Glieder $\cos^n\vartheta$ und $\sin^n\vartheta$ gestrichen werden. Dann kann man auf beiden Seiten $\sin^2\vartheta\cos^2\vartheta$ vorziehen. In den Klammern stehen homogene Funktionen $n-4$-ter Ordnung in $\cos\vartheta$ und $\sin\vartheta$. Diese können aber nach Voraussetzung nur dann einander identisch gleich sein, wenn entsprechende Glieder links und rechts einander gleich sind. Damit ist aber der Beweis erbracht. Entsprechend läßt sich der Beweis für $\sin n\vartheta$ führen.

Nach (4a), (4b), (4c) setzen sich die Koeffizienten A, B, C aus je einer Funktion sechster Ordnung und einer Funktion achter Ordnung in $\cos\vartheta$ und $\sin\vartheta$ zusammen. Die einzige homogene Funktion sechster Ordnung in $\cos\vartheta$ und $\sin\vartheta$, die die Periodizität 120^0 besitzt und gerade ist, ist:

$$\cos 6\,\vartheta = \cos^6\vartheta - 15\cos^4\vartheta\sin^2\vartheta + 15\cos^2\vartheta\sin^4\vartheta - \sin^6\vartheta. \quad (7a)$$

Die einzige homogene ungerade Funktion sechster Ordnung, die die Periodizität 120^0 besitzt, ist

$$\sin 6\,\vartheta = 6\cos^5\vartheta\sin\vartheta - 20\cos^3\vartheta\sin^3\vartheta + 6\cos\vartheta\sin^5\vartheta. \quad (7b)$$

Die einzigen geraden bzw. ungeraden homogenen Funktionen achter Ordnung mit der Periodizität 120^0 sind:

$$\begin{aligned}\cos 6\,\vartheta &= (\cos^2\vartheta + \sin^2\vartheta)\cos 6\,\vartheta = \cos^8\vartheta - 14\cos^6\vartheta\sin^2\vartheta\\ &\quad + 14\cos^2\vartheta\sin^6\vartheta - \sin^8\vartheta. \quad (7c)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sin 6\,\vartheta &= (\cos^2\vartheta + \sin^2\vartheta)\sin 6\,\vartheta = 6\cos^7\vartheta\sin\vartheta - 14\cos^5\vartheta\sin^3\vartheta\\ &\quad - 14\cos^3\vartheta\sin^5\vartheta + 6\cos\vartheta\sin^7\vartheta. \quad (7d)\end{aligned}$$

*) Wenn n gerade.

Vergleicht man diese Funktionen mit (4) und (5), so erkennt man, daß in den dortigen Fourier-Entwicklungen nur folgende Glieder auftreten können:

$$A = (a_2 H^4 + a_2' H^6)\cos 6\,\vartheta = a_2(\cos^6\vartheta - 15\cos^4\vartheta\sin^2\vartheta + 15\cos^2\vartheta\sin^4\vartheta - \sin^6\vartheta)\,H^4 + a_2'(\cos^8\vartheta - 14\cos^6\vartheta\sin^2\vartheta + 14\cos^2\vartheta\sin^6\vartheta - \sin^8\vartheta)\,H^6.$$

$$B = (b_2 H^4 + b_2' H^6)\sin 6\,\vartheta = b_2(6\cos^5\vartheta\sin\vartheta - 20\cos^3\vartheta\sin^3\vartheta + 6\cos\vartheta\sin^5\vartheta)\,H^4 + b_2'(6\cos^7\vartheta\sin\vartheta - 14\cos^5\vartheta\sin^3\vartheta - 14\cos^3\vartheta\sin^5\vartheta + 6\cos\vartheta\sin^7\vartheta)\,H^6.$$

$$C = (c_2 H^4 + c_2' H^6)\cos 6\,\vartheta = c_2(\cos^6\vartheta - 15\cos^4\vartheta\sin^2\vartheta + 15\cos^2\vartheta\sin^4\vartheta - \sin^6\vartheta)\,H^4 + c_2'(\cos^8\vartheta - 14\cos^6\vartheta\sin^2\vartheta - 14\cos^2\vartheta\sin^6\vartheta + \sin^8\vartheta)\,H^6.$$

Durch Vergleich mit den entsprechenden Gliedern von (4) ergeben sich folgende Gleichungen:

$$R_{11}^{40} = -R_{22}^{04} = a_2,\quad R_{11}^{22} + R_{22}^{40} + 2R_{12}^{31} = -(R_{11}^{04} + R_{22}^{22} + 2R_{12}^{13}) = -15\,a_2;$$

$$R_{11}^{40} - R_{12}^{31} - R_{22}^{40} = R_{11}^{04} + R_{12}^{13} - R_{22}^{04} = 6\,b_2,$$

$$R_{11}^{22} + R_{12}^{31} - R_{12}^{13} - R_{22}^{22} = -20\,b_2,\quad R_{22}^{40} = -R_{11}^{04} = c_2,$$

$$R_{11}^{40} + R_{22}^{22} - 2R_{12}^{31} = -(R_{11}^{22} + R_{22}^{04} - 2R_{12}^{13}) = -15\,c_2;$$

und

$$P_{11}^{60} = -P_{22}^{06} = a_2',\quad P_{11}^{42} + P_{22}^{60} + 2P_{12}^{51} = -(P_{11}^{06} + P_{22}^{24} + 2P_{12}^{15}) = -14\,a_2',\quad P_{22}^{60} = -P_{11}^{06} = c_2',$$

$$P_{11}^{60} - P_{22}^{60} - P_{12}^{51} = P_{11}^{06} + P_{12}^{15} - P_{22}^{06} = 6\,b_2',$$

$$P_{11}^{42} + P_{12}^{51} - P_{12}^{33} - P_{22}^{42} = P_{11}^{24} + P_{12}^{33} - P_{12}^{15} - P_{22}^{24} = -14\,b_2',$$

$$P_{11}^{60} + P_{22}^{42} - 2P_{12}^{51} = -(P_{11}^{24} + P_{22}^{06} - 2P_{12}^{15}) = -14\,c_2',$$

$$P_{11}^{42} + P_{22}^{24} - 2P_{12}^{33} = 0,\quad P_{11}^{24} + P_{22}^{42} + 2P_{12}^{33} = 0.$$

Die Auflösung dieser Gleichungen führt zu folgenden Ergebnissen:

$$\left.\begin{aligned} &a_2 = -c_2 = b_2,\quad R_{11}^{40} = -R_{22}^{04} = R_{11}^{04} = -R_{22}^{40} = a_2,\\ &R_{11}^{22} = -R_{22}^{22} = -6\,a_2,\quad R_{12}^{31} = -R_{12}^{13} = -4\,a_2 \end{aligned}\right\} \quad (8a)$$

und

$$\left.\begin{aligned} &a_2' - c_2' = 2\,b_2',\quad P_{12}^{51} = -P_{12}^{15} = -2(a_2' - c_2'),\quad P_{11}^{60} = -P_{22}^{06} = a_2',\\ &P_{22}^{60} = -P_{11}^{06} = c_2',\quad P_{11}^{42} = -P_{22}^{24} = -10\,a_2' - 5\,c_2',\\ &P_{22}^{42} = -P_{11}^{24} = -5\,a_2' - 10\,c_2',\quad P_{12}^{33} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (8b)$$

Für longitudinale Magnetisierung ist $\varphi = 0$. Als Widerstandsänderung folgt dann nach (3) und (2):

$$\Delta w = P_t + (a_2 H^4 + a_2' H^6) \cos 6\,\vartheta.$$

D. h. die longitudinale Widerstandsänderung von Kristallen der Übergangsserie $P_1^{\parallel} - P_1^{\perp}$ zeigt hinsichtlich der Abhängigkeit von der Orientierung des Stromes und Magnetfeldes gegenüber den Nebenachsen eine Sechszähligkeit entsprechend dem experimentellen Befund. Diese Sechszähligkeit wird möglich schon durch das Auftreten der vierten Potenz in der magnetischen Feldstärke. Damit in Übereinstimmung steht das Auftreten dieses Effektes schon bei relativ sehr niedrigen magnetischen Feldstärken (etwa 1000 AW/cm).

Bei transversaler Magnetisierung ist $\varphi = 90^0$ und es folgt:

$$\Delta w = P_t + (c_2 H^4 + c_2' H^6) \cos 6\,\vartheta.$$

Auch die transversale Widerstandsänderung von Kristallen der Übergangsserie $P_1^{\parallel} - P_1^{\perp}$, das Magnetfeld senkrecht zur Hauptachse, zeigt hinsichtlich der Orientierung des Magnetfeldes oder des Stromes gegenüber einer Nebenachse eine Sechszähligkeit, entsprechend dem Experiment. Diese Sechszähligkeit ist ebenfalls möglich beim Auftreten der vierten Potenz in der magnetischen Feldstärke und tritt dementsprechend schon bei kleinen Magnetfeldern (größer als 1000 AW/cm) auf.

Nun werde bei einem $P_1^{\parallel}$-Kristall der Winkel φ zwischen Strom und Magnetfeld verändert. Für die Abhängigkeit der Widerstandsänderung von dem Winkel φ folgt ($\varphi = \vartheta$):

$$\begin{aligned}\Delta w = {} & P_l \cos^2\varphi + P_t \sin^2\varphi + a_2 H^4 \cos 6\,\varphi\,(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) \\ & + a_2 H^4 \sin 6\,\varphi \sin 2\,\varphi + [P_{11}^{60} \cos^6\varphi + P_{11}^{42} \cos^4\varphi \sin^2\varphi \\ & + P_{11}^{24} \cos^2\varphi \sin^2\varphi + P_{11}^{06} \sin^6\varphi] H^6,\end{aligned}$$

oder nach (8b):

$$\begin{aligned}\Delta w = {} & \frac{P_l + P_t}{2} + \frac{P_l - P_t}{2} \cos 2\,\varphi + a_2 H^4 \cos 4\,\varphi + [a_2' \cos^6\varphi \\ & - (10\,a_2' + 5\,c_2') \cos^4\varphi \sin^2\varphi + (5\,a_2' + 10\,c_2') \cos^2\varphi \sin^4\varphi \\ & - c_2' \sin^6\varphi] H^6.\end{aligned}$$

Es läßt sich setzen:

$$\begin{aligned}a_2' \cos^6\varphi - (10\,a_2' + 5\,c_2') \cos^4\varphi \sin^2\varphi + (5\,a_2' + 10\,c_2' \cos^2\varphi \sin^4\varphi \\ - c_2' \sin^6\varphi = A_0' + A_1' \cos 2\,\varphi + A_2' \cos 4\,\varphi + A_3' \cos 6\,\varphi.\end{aligned}$$

Führt man die Rechnung durch, so folgt:

$$A_3' = \frac{a_2' + c_2'}{2}; \quad A_2' = \frac{a_2' - c_2'}{2}; \quad A_1' = A_0' = 0.$$

Somit wird schließlich:

$$\Delta w = \frac{P_l + P_t}{2} + \frac{P_l - P_t}{2} \cdot \cos 2\varphi + \left(a_2 H^4 + \frac{a_2' - c_2'}{2} H^6\right) \cos 4\varphi + \frac{a_2' + c_2'}{2} H^6 \cos 6\varphi.$$

Analog folgt für $P_1^\perp$-Kristalle:

$$\Delta w = \frac{P_l + P_t}{2} + \frac{P_e - P_t}{2} \cdot \cos 2\varphi - \left(a_2 H^4 + \frac{a_2' - c_2'}{2} H^6\right) \cos 4\varphi - \frac{a_2' + c_2'}{2} H^6 \cos 6\varphi.$$

Genau diese Entwicklung der Widerstandsänderung nach Vielfachen von 2φ hat Stierstadt an seinen $P_1^{||}$- und $P_1^\perp$-Kristallen durchgeführt (Stierstadt I). Er setzt $\Delta w/w = A_0 + A_1 \cos 2\varphi + A_2 \cos 4\varphi + A_3 \cos 6\varphi$. Seine Ergebnisse bei 3000 AW/cm sind:

Tabelle 1.

	K 248/31 $P_1^\perp$	K 248/51 $P_1^{||}$		K 248/31 $P_1^\perp$	K 248/51 $P_1^{||}$
A_0	7,7	9,2	A_2	1,5	− 1,16
A_1	− 1,35	− 1,7	A_3	0,12	− 0,15

und an einem anderen Kristallpaar (Bi + 0,03% Sn):

Tabelle 2.

	K 293/21 $P_1^\perp$	K 293/31 $P_1^{||}$		K 293/21 $P_1^\perp$	K 293/31 $P_1^{||}$
A_0	6,6	7,5	A_2	0,87	− 0,81
A_1	− 1,15	− 1,5	A_3	0,81	− 0,1

Eine wichtige Folgerung der theoretischen Betrachtungen ist die Existenz des Gliedes $\cos 4\varphi$. Dieses Glied ergibt sich automatisch, wenn man die höheren Potenzen in der magnetischen Feldstärke berücksichtigt. Es tritt demnach gleichzeitig mit den oben erwähnten Sechszähligkeiten bei longitudinaler und transversaler Magnetisierung auf, also bei magnetischen Feldern oberhalb 1000 AW/cm. Auch quantitative Schlüsse lassen sich ziehen. Aus den obigen Formeln für den $P_1^{||}$- und $P_1^\perp$-Kristall folgt, daß der Entwicklungskoeffizient A_2 in $P_1^{||}$- und $P_1^\perp$-Kristallen entgegengesetzt gleich groß sein soll. Das gleiche gilt für den Entwicklungskoeffizienten A_3. Die erste Folgerung ist, wie man aus Tabelle 1 und 2

ersieht, ganz gut erfüllt, die zweite dagegen in Tabelle 2 sehr viel schlechter. Tatsächlich liegt an dieser Stelle in Stierstadt I ein Druckfehler vor, wie ein Vergleich mit dem Manuskript ergab. Der richtige Wert von A_3 für den $P_1^{\perp}$-Kristall in Tabelle 2 ist nicht 0,81, sondern 0,11. Damit ist die geforderte Beziehung ausgezeichnet erfüllt.

Weiter dürfen sich die Entwicklungskoeffizienten A_0 bei $P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristallen nicht unterscheiden. Ebenso die Koeffizienten A_1. Diese Forderung ist, allerdings weniger gut in Tabelle 1, innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt.

Die quantitativen Folgerungen sind unabhängig davon, daß wir nur bis zur sechsten Ordnung in der magnetischen Feldstärke gingen, wie noch gezeigt werden soll. Unter Verwendung von (5), den Ergebnissen des § 3, lautet (3) allgemein:

$$\begin{aligned}\Delta w = {} & (P_l + \alpha_1 \cos 6\,\vartheta + \alpha_2 \cos 12\,\vartheta + \alpha_3 \cos 18\,\vartheta + \cdots)\cos^2\varphi + 2(\beta_1 \sin 6\,\vartheta \\ & + \beta_2 \sin 12\,\vartheta + \cdots)\sin\varphi\cos\varphi + (P_t + \gamma_1 \cos 6\,\vartheta \\ & + \gamma_2 \cos 12\,\vartheta + \cdots)\sin^2\varphi. \qquad (9)\end{aligned}$$

Die $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ können Funktionen beliebig hoher Ordnung in der magnetischen Feldstärke sein.

Für den $P_1^{\parallel}$-Kristall ist $\varphi = \vartheta$. Wir setzen die Fourier-Zerlegung an: $\Delta w = A_0 + A_1 \cos 2\,\varphi + A_2 \cos 4\,\varphi + A_3 \cos 6\,\varphi + \cdots$. Die Fourier-Koeffizienten bestimmen sich in der üblichen Weise:

$$A_0 = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} \Delta w \cdot \mathrm{d}\varphi, \quad A_m = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi} \Delta w \cdot \cos 2m\varphi\,\mathrm{d}\varphi \quad (m = 1, 2\ldots).$$

Die Rechnung ergibt:

$$A_0 = \frac{P_l + P_t}{2}, \quad A_1 = \frac{P_l - P_t}{2}, \quad A_2 = \frac{\alpha_1 + 2\beta_1 - \gamma_1}{4}, \quad A_3 = \frac{\alpha_1 + \gamma_1}{2},$$

allgemein:

$$\left.\begin{aligned} A_{3i-1} &= \frac{\alpha_i + 2\beta_i - \gamma_i}{4}, \\ A_{3i} &= \frac{\alpha_i + \gamma_i}{2}, \\ A_{3i+1} &= \frac{\alpha_i - 2\beta_i - \gamma_i}{4}. \end{aligned}\right\} (i = 1, 2, 3\ldots).$$

Für einen $P_1^{\perp}$-Kristall ist $\vartheta = \varphi + 90^0$. Dementsprechend wird aus (9)

$$\begin{aligned}\Delta w = {} & (P_l - \alpha_1 \cos 6\,\varphi + \alpha_2 \cos 12\,\varphi - \cdots)\cos^2\varphi + 2(-\beta_1 \sin 6\,\varphi \\ & + \beta_2 \sin 12\,\varphi - \cdots)\sin\varphi\cos\varphi + (P_t - \gamma_1 \cos 6\,\varphi \\ & + \gamma_2 \cos 12\,\varphi - \cdots)\sin^2\varphi.\end{aligned}$$

Die Fourier-Zerlegung liefert in diesem Fall:

$$A_0 = \frac{P_l + P_t}{2},\quad A_1 = \frac{P_l - P_t}{2},\quad A_2 = -\frac{\alpha_1 + 2\beta_1 - \gamma_1}{4},\quad A_3 = \frac{\alpha_1 + \gamma_1}{2},$$

allgemein:

$$\left.\begin{aligned} A_{3i-1} &= (-1)^i \frac{\alpha_i + 2\beta_i - \gamma_i}{4},\\ A_{3i} &= (-1)^i \frac{\alpha_i + \gamma_i}{2},\\ A_{3i+1} &= (-1)^i \frac{\alpha_i - 2\beta_i - \gamma_i}{4}. \end{aligned}\right\} \quad (i = 1, 2, 3 \text{ usw.})$$

Durch Vergleich mit dem entsprechenden Ergebnis bei $P_1^{\parallel}$-Kristallen folgt:

a) Die Koeffizienten A_0 und A_1 sind für beide Kristalle gleich.

b) Die Koeffizienten A_{3i-1}, A_{3i}, A_{3i+1} sind für beide Kristalle gleich bzw. entgegengesetzt gleich, je nachdem i gerade oder ungerade ist.

§ 5. Strom parallel der Hauptachse.

a) Magnetfeld stets senkrecht zur Hauptachse (Fall von Schubnikow und de Haas). Unter Berücksichtigung der Ergebnisse des § 3 folgt mit $H_1 = H\cos\varphi$, $H_2 = \sin\varphi$, $H_3 = 0$:

$$\begin{aligned} \Delta w = \text{Const.} &+ (R_{33}^{40}\cos^4\varphi + R_{33}^{22}\cos^2\varphi\sin^2\varphi + R_{33}^{04}\sin^4\varphi)\,H^4\\ &+ (P_{33}^{60}\cos^6\varphi + P_{33}^{42}\cos^4\varphi\sin^2\varphi + P_{33}^{24}\cos^2\varphi\sin^4\varphi\\ &+ P_{33}^{06}\sin^6\varphi)\,H^6. \end{aligned}$$

Außer der konstanten Funktion $A(\cos^2\varphi + \sin^2\varphi)^2$ gibt es keine in $\cos\varphi$ und $\sin\varphi$ homogene Funktion vierter Ordnung, die die Periodizität 120^0 hätte. Die allgemeinste homogene Funktion sechster Ordnung in $\cos\varphi$ und $\sin\varphi$, die der Decktransformation der dreizähligen Achse genügt, ist $A'(\cos^2\varphi + \sin^2\varphi)^3 + B'\cos 6\varphi$. Das Glied mit $\cos 6\varphi$ entspricht der von Schubnikow und de Haas (l. c.) und auch von Stierstadt[1]) gefundenen Sechszähligkeit. Zum Unterschied gegenüber den in § 4 gefundenen Sechszähligkeiten ist diese Sechszähligkeit erst durch die Glieder sechster Ordnung in der magnetischen Feldstärke möglich, was damit in Zusammenhang gebracht werden kann, daß dieser Effekt erst bei magnetischen Feldern oberhalb etwa 2500 AW/cm auftritt[2]).

---

[1]) Stierstadt II. — [2]) Stierstadt VI.

Je größer das magnetische Feld, um so höhere Potenzen in der magnetischen Feldstärke wird man berücksichtigen müssen. Die Folge davon ist, daß bei der Widerstandsänderung nicht nur Glieder mit cos 6 φ, sondern auch Glieder mit cos 12 φ, cos 18 φ, cos 24 φ usw. auftreten werden. Daß dies in Wirklichkeit so ist, zeigen die Versuche von Schubnikow und de Haas (l. c.) an Bi. Bei einer Feldstärke von 30000 Gauß und der Temperatur 14,15° abs. mußte die Fourier-Zerlegung nach Vielfachen von 6 φ bis zum Gliede 36 φ getrieben werden. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch Versuche von de Haas und Blom an Ga-Kristallen[1]).

b) Winkel zwischen Strom und Magnetfeld veränderlich. Derartige Versuche sind in Stierstadt I durchgeführt. Es werden P_3-Kristalle im Magnetfeld so gedreht, daß das Magnetfeld das eine Mal immer in der x_1-x_3-Ebene bleibt ($P_3^{\parallel}$), das andere Mal in der x_2-x_3-Ebene ($P_3^{\perp}$). Das Auffallende am experimentellen Ergebnis für die Abhängigkeit der Widerstandsänderung vom Winkel φ zwischen Strom und Magnetfeld ist die Unsymmetrie bei $P_3^{\perp}$ um $\varphi = 0$, im Gegensatz zum Fall $P_3^{\parallel}$, wo um $\varphi = 0$ vollkommene Symmetrie herrscht. Für den $P_3^{\parallel}$-Kristall folgt nach § 3 allgemein ($H_3 = H\cos\varphi$, $H_1 = H\sin\varphi$):

$$\begin{aligned}\Delta w = {} & P_l' \cos^2\varphi + P_t' \sin^2\varphi + (R_{33}^{00}\cos^4\varphi + R_{33}^{20}\cos^2\varphi\sin^2\varphi \\ & + R_{33}^{40}\sin^4\varphi)\,H^4 + (P_{33}^{00}\cos^6\varphi + P_{33}^{20}\cos^4\varphi\sin^2\varphi \\ & + P_{33}^{40}\cos^2\varphi\sin^4\varphi + P_{33}^{60}\sin^6\varphi)\,H^6.\end{aligned}$$

Man erkennt ohne Rechnung, daß die Koeffizienten R_{33}^{00} und P_{33}^{00} trotz der Kristallsymmetrien beliebige Werte annehmen können, ebenso steht es mit den Koeffizienten R_{33}^{20} und P_{33}^{20}. Diese Glieder verursachen bei der Fourier-Zerlegung von Δw nach Vielfachen von 2 φ die Glieder cos 4 φ und cos 6 φ, die von Stierstadt gefunden wurden. Die Widerstandsänderung ist symmetrisch um $\varphi = 0$, wie man leicht erkennt.

Anders werden die Verhältnisse beim $P_3^{\perp}$-Kristall. Hier ist $H_3 = H\cos\varphi$, $H_2 = H\sin\varphi$, $H_1 = 0$. Es wird:

$$\begin{aligned}\Delta w = {} & P_l' \cos^2\varphi + P_t' \sin^2\varphi + (R_{33}^{00}\cos^4\varphi + R_{33}^{01}\cos^3\varphi\sin\varphi \\ & + R_{33}^{02}\cos^2\varphi\sin^2\varphi + R_{33}^{03}\cos\varphi\sin^3\varphi + R_{33}^{04}\sin^4\varphi)\,H^4 \\ & + (P_{33}^{00}\cos^6\varphi + P_{33}^{01}\cos^5\varphi\sin\varphi + \cdots)\,H^6.\end{aligned}$$

Man erkennt leicht, daß R_{33}^{01} und P_{33}^{01} verschwinden müssen. Nicht gilt dies aber für R_{33}^{02}, R_{33}^{03}, R_{33}^{04}, P_{33}^{02}, P_{33}^{03} ... Damit ist aber die Unsymmetrie der Widerstandsänderung vom Winkel φ um $\varphi = 0$ dargetan.

---

[1]) W. J. de Haas u. J. W. Blom, Comm. Leiden 229b u. 231b.

Zum Unterschied gegenüber den bei $P_2^{\perp}$ in Stierstadt I und $P_1^{\parallel}$ in Stierstadt II erhaltenen Unsymmetrien um $\varphi = 0$ ist die hier behandelte ein Effekt höherer Ordnung, d. h. sie tritt im Bereich quadratischer Abhängigkeit der Widerstandsänderung vom Magnetfeld nicht auf.

§ 6. Magnetfeld in Richtung der Hauptachse. Strom senkrecht dazu.

Es ist: $H_1 = H_2 = J_3 = 0$. Das Ohmsche Gesetz lautet (nur die Glieder vierter und sechster Ordnung in H):

$$E_1 = R_{11}^{00} J_1 H_3^4 + R_{12}^{00} J_2 H_3^4 + P_{11}^{00} J_1 H_3^6 + P_{12}^{00} J_2 H_3^6,$$
$$E_2 = R_{22}^{00} J_2 H_3^4 + R_{12}^{00} J_1 H_3^4 + P_{22}^{00} J_2 H_3^6 + P_{21}^{00} J_1 H_3^6.$$

Nach den Bedingungen des § 3 für die zweizählige Achse in x_1-Richtung ist $R_{12}^{00} = R_{21}^{00} = P_{12}^{00} = P_{21}^{00} = 0$. Ist φ der Winkel des Stromes mit der x_1-Achse, so folgt für die Widerstandsänderung:

$$\Delta w = \frac{E_1 \cdot \cos\varphi + E_2 \cdot \sin\varphi}{|J|}$$
$$= (R_{11}^{00} H^4 + P_{11}^{00} H^6) \cos^2\varphi + (R_{22}^{00} H^4 + P_{22}^{00} H^6) \sin^2\varphi.$$

Die einzige Funktion zweiter Ordnung in $\cos\varphi$ und $\sin\varphi$, die bei einer Drehung um 120^0 ihren Wert nicht ändert, ist $A(\cos^2\varphi + \sin^2\varphi)$. Durch Koeffizientenvergleichung folgt:

$$R_{11}^{00} = R_{22}^{00}, \quad P_{11}^{00} = P_{22}^{00}.$$

Der Widerstand wird also wohl geändert durch ein Magnetfeld in Richtung der Hauptachse, aber so, daß im Magnetfeld trotzdem noch Kreissymmetrie um die trigonale Achse besteht.

Es läßt sich leicht einsehen, daß diese Folgerung unabhängig davon ist, daß die Näherung nur bis zur sechsten Ordnung in der magnetischen Feldstärke getrieben wurde, sondern ganz allgemein richtig sein muß. Die wesentliche Voraussetzung dabei ist nur das Ohmsche Gesetz.

Vom Experiment scheint diese allgemeine Folgerung der Theorie nicht bestätigt zu sein, wenigstens nicht oberhalb etwa 2500 AW/cm. Experimentell findet Stierstadt zwischen $P_1^{\parallel}$ und $P_1^{\perp}$ einen Unterschied bei transversaler Magnetisierung, das Magnetfeld in Richtung der Hauptachse. Allerdings hat er keine Übergangstypen gemessen, sondern nur die beiden Grenzfälle $P_1^{\parallel}$ und $P_1^{\perp}$. Eine Schwierigkeit, die die Sicherheit der Aussagen sehr beeinträchtigt, liegt darin, daß man notwendig an verschiedenen Kristallindividuen messen muß.

Zusammenfassung.

Durch Stierstadt VI wird neues Licht auf die magnetische Widerstandsänderung bei kleinen Feldern geworfen. Wichtige theoretische Folgerungen werden bestätigt, und eine genauere zahlenmäßige Bestimmung der quadratischen Widerstandsänderungsparameter R_{iklm} ist durchgeführt. Abweichungen vom quadratischen Gesetz treten bei Bi und Zimmertemperatur schon bei rund 1000 AW/cm auf.

Es wird dann die Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der kristallographischen Orientierung von Strom und Magnetfeld bei höheren Magnetfeldern durch Berücksichtigung höherer Potenzen in der magnetischen Feldstärke im verallgemeinerten Ohmschen Gesetz untersucht. Es zeigt sich, daß man nur bis zur sechsten Ordnung in der magnetischen Feldstärke zu gehen braucht, damit folgende Abweichungen vom Verhalten bei kleinen Feldern auftreten:

1. Die Sechszähligkeiten

a) bei longitudinaler und transversaler Magnetisierung von Kristallen der Übergangsserie $P_1^{\parallel} - P_1^{\perp}$;

b) bei transversaler Magnetisierung von P_3-Kristallen (Fall von Schubnikow und de Haas).

2. Die höheren Fourier-Koeffizienten A_2, A_3 bei $P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristallen in Stierstadt I. Die quantitativen Folgerungen, daß A_0 und A_1 bei $P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristallen gleich und A_2 und A_3 bei beiden Kristallen negativ gleich sein müssen, sind durch die Stierstadtschen Versuche innerhalb der Versuchsfehler bestätigt. Diese Folgerungen sind unabhängig davon, wie weit die Entwicklung nach Potenzen der magnetischen Feldstärke getrieben ist.

3. Die höheren Fourier-Koeffizienten A_2, A_3 bei $P_3^{\parallel}$- und $P_3^{\parallel}$-Kristallen in Stierstadt I.

4. Die Unsymmetrie der Abhängigkeit der Widerstandsänderung vom Winkel φ zwischen Strom und Magnetfeld um $\varphi = 0$ bei $P_3^{\perp}$-Kristallen in Stierstadt I.

Nicht verstehen läßt sich dagegen das verschiedene Verhalten von $P_1^{\parallel}$- und $P_1^{\perp}$-Kristallen bei transversaler Magnetisierung, das Magnetfeld in Richtung der Hauptachse. Es ergibt sich in diesem Fall auch im Magnetfeld Kreissymmetrie um die trigonale Achse. Diese Aussage ist unabhängig von dem Grad der Entwicklung nach Potenzen der magnetischen Feldstärke, muß also auch für starke Magnetfelder gelten.

Darstellung der Fresnelschen Beugungserscheinungen mit Wasseroberflächenwellen und Ultraschallwellen.

Von **E. Grossmann** in Quito und **E. Hiedemann** in Köln.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1935.)

An einem Schnitt durch das berechnete Schallfeld einer kreisförmigen Kolbenmembran wird gezeigt, daß die Wellenflächen erheblich von der Gestalt abweichen, die man gewöhnlich nach dem Huygensschen Prinzip konstruiert. Sodann werden einige Versuche mit Ultraschallwellen und Wasseroberflächenwellen besprochen. Die für das Wellenfeld der Kolbenmembran charakteristischen Verhältnisse sind nicht nur vor der Stirnfläche eines als Kolbenmembran wirkenden Quarzstabes, sondern auch im Wellenfeld von Spaltöffnungen gut zu beobachten. Die Versuche sind teils zur Demonstration der Beugungserscheinungen recht geeignet.

Einleitung.

Zur Darstellung der Wellenflächen (= Flächen gleicher Phase) hinter einer beugenden Öffnung konstruiert man gewöhnlich Hüllflächen um Kugeln, deren Mittelpunkte in der beugenden Öffnung liegen (Huyghenssches Prinzip). Auf dieselbe Weise kann man auch die Wellenflächen vor einer Kolbenmembran darstellen. Bei der numerischen Auswertung der von Backhaus[1]) entwickelten Formeln für das Schallfeld einer kreisförmigen Kolbenmembran in einer starren Wand fand Grossmann, daß die nach dieser exakten Rechnung konstruierten Wellenflächen erheblich von den Hüllflächen um äquiradiale Kugeln (deren Mittelpunkte auf der Membranoberfläche liegen) abweichen[2]).

In der vorliegenden Arbeit wird an einigen Versuchen mit Ultraschallwellen und Wasseroberflächenwellen gezeigt, daß die für das Wellenfeld einer Kolbenmembran berechneten Verhältnisse nicht nur im Schallfeld einer Kolbenmembran, sondern praktisch auch im Schallfeld einer beugenden Öffnung von entsprechender Gestalt beobachtet werden können.

Die Versuchsanordnungen sind zum Teil schon an anderer Stelle beschrieben[3]), so daß darauf hier nur kurz eingegangen zu werden braucht. Auch sind zum Teil ähnliche Versuche von anderen Autoren ausgeführt worden. Es ist ferner möglich, daß die beschriebenen Erscheinungen bereits

---

[1]) H. Backhaus, Ann. d. Phys. **5**, 1—35, 1930. — [2]) Aus der eigentümlichen Gestalt des Schallfeldes vor einer Kolbenmembran erklärt Grossmann die scheinbare Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Entfernung von Sender und Reflektor, die man beim Messen mit dem akustischen Interferometer beobachtet (Phys. ZS. **35**, 83—88, 1934). — [3]) Vgl. die Fußnoten der folgenden Seiten.

beobachtet worden sind. Da wir aber die Eigentümlichkeiten des Wellenfeldes bisher nirgends beschrieben fanden, erscheint es uns angebracht, an dieser Stelle näher darauf einzugehen. Der Beschreibung der Versuche ist eine kurze Behandlung der theoretisch zu erwartenden Erscheinungen vorangestellt.

Theoretische Behandlung.

Die exakte Berechnung der Verhältnisse bei der Beugung an einer Öffnung in einem Schirm ist mit großen mathematischen Schwierigkeiten verbunden. Nur die von M. J. O. Strutt[1]) für die Beugung an einem unendlich langen Spalt entwickelte Lösung erlaubt eine numerische Auswertung. Doch ist auch diese beschränkt, da bisher die dazu erforderlichen Mathieuschen Funktionen nur so weit tabelliert sind, daß die Beugungserscheinungen an Spalten, deren Breite $b \leqq \frac{\pi}{2}\lambda$ ist, dargestellt werden können. Diese Werte reichen zum Vergleich mit den in der vorliegenden Arbeit zu besprechenden Experimenten nicht aus.

Das Wellenfeld einer Kolbenmembran ist dem einer Öffnung von gleicher Größe und Gestalt auch bei senkrecht einfallender Welle konstanter Amplitude nicht genau gleich, da die Randbedingungen nicht dieselben sind. Vielmehr entspricht das Wellenfeld der Kolbenmembran den in der klassischen Beugungstheorie von Fresnel und Kirchhoff angesetzten Bedingungen. Nun hat Strutt am Beispiel des unendlich langen Spaltes gezeigt, daß für Aufpunkte sehr großer Entfernung selbst bei einer Spaltbreite von nur $\lambda/3$ die Abweichung der Kirchhoffschen Lösung von der von ihm entwickelten exakten Lösung nur wenige Prozent beträgt. Es ist daraus zu schließen, daß für Öffnungen, deren Ausmaße größer als λ sind — außer in der allernächsten Nähe der Öffnung —, der Fehler, der durch Benutzung der Formeln für die Kolbenmembran begangen wird, nicht allzugroß ist. Ein quantitativer Vergleich mit den im nächsten Abschnitt zu besprechenden Experimenten ist insofern nicht angängig, als die dort benutzten Öffnungen nicht kreisförmig, sondern rechteckig sind. Bei den Wasseroberflächenwellen nimmt außerdem die Amplitude mit der Tiefe ab. Es muß darum bei einem qualitativen Vergleich bleiben.

Fig. 1 zeigt einen Hauptschnitt durch das Wellenfeld einer kreisförmigen Kolbenmembran vom Radius $R = 1{,}75\,\lambda$. Die stark ausgezogenen Linien stellen die Flächen gleicher Phase des Druckes (Wellenflächen) dar. Die schwach ausgezogenen Linien verbinden Punkte gleicher Druck-

[1]) M. J. O. Strutt, ZS. f. Phys. **69**, 597—671, 1931.

amplitude P. Die angeschriebenen Zahlen geben das Verhältnis P/P_0 an, wobei P_0 der Druck ist, der in einem Rohr vom Querschnitt der Membran herrschen würde, wenn die Membran nicht in den freien Halbraum, sondern in dieses Rohr strahlen würde.

Folgendes ist an der Fig. 1 besonders zu beachten:

1. Die Wellenflächen werden in dem Hauptschnitt nicht durch zwei Kreisbogen mit einem geraden Zwischenstück gebildet, sondern durch einen verrundet gebrochenen Linienzug. Die Krümmung der Wellenflächen ist von der Kolbenmembran aus gesehen nicht durchweg konkav, sondern teilweise auch konvex.

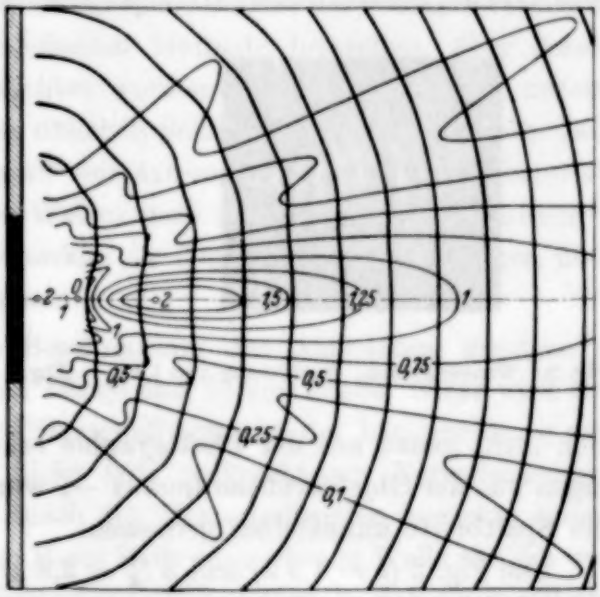


Fig. 1. Wellenfeld vor einer kreisförmigen Kolbenmembran vom Radius $R = 1{,}75$. Etwa $^1/_4$.

2. Die bei der Darstellung der Intensitätsverteilung für Aufpunkte großer Entfernung besonders in Polarkoordinaten charakteristisch hervortretenden Minima und Nebenmaxima sind schon in geringer Entfernung vorhanden, wenn auch weniger scharf ausgeprägt.

3. Die Amplitude auf der Hauptnormalen nimmt mit wachsender Entfernung von der Kolbenmembran nicht kontinuierlich ab, sondern durchläuft Minima und Maxima, bevor sie sich asymptotisch Null nähert.

Demonstrationsversuche mit Oberflächenwellen. Zur Demonstration der Ausbreitungsvorgänge von Wellen ist bekanntlich eine Wellenwanne wegen ihrer Einfachheit und Vielseitigkeit besonders geeignet. Wie die folgenden Aufnahmen zeigen, lassen sich damit auch die Fresnelschen Beugungserscheinungen an einem Spalt in sehr einfacher Weise (z. B. als Vorlesungsversuch) demonstrieren. Für die Aufnahmen wurde die neue Demonstrations-Wellenwanne von O. Brandt und H. Freund[1]) benutzt. Der Wellenerreger wird dabei mit der Netzfrequenz von 50 Hz betrieben. Die Aufnahmen müssen also mit stroboskopischer Belichtung ausgeführt werden. Für Hörsaaldemonstrationen genügt zu diesem Zwecke die einfache von Brandt

[1]) O. Brandt u. H. Freund, ZS. f. Unterr. **47**, 261, 1934.

und Freund (l. c.) beschriebene Stroboskopscheibe. Für photographische Aufnahmen dagegen benutzt man zweckmäßig eine Schlitzscheibe, welche auf der Achse eines Synchronmotors angebracht ist, der ebenfalls vom Wechselstromnetz betrieben wird.

Die Wellenausbreitung hinter einem Spalt wurde bei verschiedenen Spaltbreiten untersucht. Der Spalt wurde dabei in einfachster Weise durch zwei in die Wellenwanne eingesetzte Bleche hergestellt. Unter den Fig. 2 und 3 ist die Spaltbreite in Wellenlängen λ angegeben. Da dieses Verhältnis

Fig. 2. Wasserwellen. Spaltbreite $b = 1{,}5\,\lambda$.

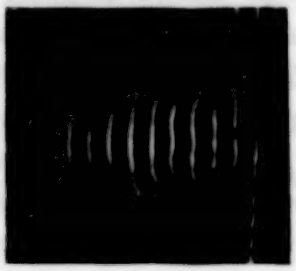


Fig. 3. Wasserwellen. Spaltbreite $b = 2{,}8\,\lambda$.

sich nicht genau aus der Photographie erkennen läßt — die Spaltbacken ragen aus der Objektivebene heraus —, wurde jeweils die Wellenlänge und die Spaltbreite unmittelbar gemessen.

Die Fig. 2 ($b = 1{,}5\,\lambda$) und 3 ($b = 2{,}8\,\lambda$) zeigen eine recht befriedigende Übereinstimmung mit der theoretischen Fig. 1. An beiden Aufnahmen kann man sehr gut erkennen, daß die Wellenfronten nicht durch zwei Kreisbögen mit einem geraden Zwischenstück, sondern durch einen verrundet gebrochenen Wellenzug gebildet werden. Auch die Nebenmaxima sind in beiden Figuren deutlich zu erkennen. Eine exakt-quantitative Übereinstimmung mit der theoretischen Figur kann natürlich, wie schon in der theoretischen Behandlung ausgeführt wurde, nicht erwartet werden.

Versuche mit Ultraschallwellen in Flüssigkeiten. Da Strutt (l. c.) gezeigt hat, daß für Aufpunkte sehr großer Entfernung die Abweichung der Fresnel-Kirchhoffschen Lösung des Wellenfeldes, welche bei der Kolbenmembran angewendet wird, mit der durch Strutt entwickelten exakten Lösung der Beugung an einem unendlich langen Spalt nur wenige Prozent beträgt, so war es von Interesse, experimentell die Bedingungen möglichst der Voraussetzung der Struttschen Berechnungen anzunähern, also einen im Verhältnis zur Wellenlänge sehr langen Spalt zu verwenden. Das ist bei Wasserwellen offenbar unmöglich; es läßt sich dagegen mit Ultraschallwellen in Flüssigkeiten verhältnismäßig leicht verwirklichen. Zudem erschien

eine Untersuchung des Ultraschallfeldes in einer Flüssigkeit auch im Hinblick auf die von Grossmann (l. c.) gegebene Erklärung für die bei den Messungen mit dem Ultraschallinterferometer auftretenden Abweichungen in der Nähe des Schallquarzes erwünscht.

Zur Ermittlung des Verlaufs der Wellenflächen in einem Ultraschallfeld ist es zweckmäßig, das Schallfeld selbst sichtbar zu machen. Man könnte dazu z. B. eine gewöhnliche Schlierenmethode anwenden. Wesentlich schärfere und lichtstärkere Bilder lassen sich aber mit der von Hiedemann und seinen Mitarbeitern[1]) entwickelten Methode herstellen, über deren Ergebnisse schon mehrfach berichtet worden ist. Diese Methode unterscheidet sich bekanntlich von den üblichen Schlierenmethoden dadurch, daß die regelmäßige Dichteverteilung als eine Art von Abbildungssystem benutzt wird. Im Falle fortschreitender Wellen muß man dabei nach Bachem[2]) ein Hochfrequenz-Kerrzellenstroboskop in den Strahlengang bringen und an den Ultraschallsender ankoppeln.

Es möge hier eine kurze Beschreibung der Anordnung genügen[3]). In einer Küvette von etwa 25 cm Länge und 25 mm lichter Weite wird ein Piezoquarz befestigt, der ebene Ultraschallwellen in der Längsrichtung der Küvette abstrahlt. Paralleles Licht fällt senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Schalles ein. Die durch die Ultraschallwellen bewirkte sinusförmige Dichteverteilung wirkt z. B. im Falle einer ebenen Welle ähnlich wie ein System von nebeneinander liegenden Zylinderlinsen, so daß ein paralleles Lichtbündel, das groß gegenüber der Ultraschallwellenlänge ist, zu einem System von Brennlinien im Sinne von Lucas und Biquard[4]) konvergiert. Diese Streifen lassen sich leicht mikrophotographisch aufnehmen. Zur Verhinderung der Bildung stehender Wellen kann z. B. eine Schicht aus stark schallabsorbierendem Material am Ende der Küvette benutzt werden.

Zur Untersuchung des Ultraschallfeldes hinter einem Spalt wurde im Abstand von einigen cm vom Schallquarz ein Metallkeil auf dem Boden der

---

[1]) Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Nature **133**, 176, 1934; ZS. f. Phys. **87**, 734, 1934; **88**, 395, 1934; Ch. Bachem u. E. Hiedemann, ebenda **89**, 502, 1934; **91**, 418, 1934; **94**, 68, 1935; E. Hiedemann u. N. Seifen, ebenda **91**, 413, 1934; E. Hiedemann, H. R. Asbach u. K. H. Hoesch, Naturwissensch. **22**, 465, 1934; ZS. f. Phys. **90**, 322, 1934. — [2]) Ch. Bachem, ZS. f. Phys. **87**, 738, 1934. — [3]) Für die Einzelheiten der Anordnung kann auf die eben zitierten Arbeiten hingewiesen werden, sowie auf eine demnächst erscheinende Veröffentlichung von Ch. Bachem (Dissertation Köln 1935), in welcher auf die experimentellen Einzelheiten und die Theorie der Methode ausführlich eingegangen wird. — [4]) R. Lucas u. P. Biquard, Journ. de phys. et le Radium **3**, 410, 1932.

Küvette angebracht. Ein zweiter Metallkeil wurde mittels eines geeigneten Halters dem unteren Keil genähert. Die Schneiden der Metallkeile lagen in einer vertikalen Ebene parallel zur Richtung des zur Untersuchung benutzten parallelen Lichtbündels. Der so gebildete Spalt hatte eine Länge von über 60 Ultraschallwellenlängen λ und eine Breite von angenähert $2\,\lambda$.

Leider stieß die Verwendung eines aus dünnen Platten gebildeten scharfen Spaltes auf Schwierigkeiten, da die Spaltbacken schallundurchlässig sein mußten. Wurde die Dicke der Platten auch so gewählt, daß bei ihr für die benutzte Ultraschallwellenlänge ein Minimum der Durchlässigkeit im Sinne von Rayleigh vorhanden war[1]), so waren dünne Platten trotzdem nicht genügend undurchlässig, was wohl auf Schwingungen der ganzen Platte zurückzuführen war. Wurden dicke Platten verwendet, so wurde der Spalt zu einem Kanal und es trat dann eine solche Verzerrung der Wellenfront durch Wandeffekte im Kanal[2]) auf, daß die Verhältnisse nicht mehr den theoretischen Voraussetzungen entsprachen. Diese Schwierigkeiten führten zur oben berichteten Verwendung von keilförmigen Spaltbacken. Scharf zugespitzte Keile durften ebenfalls nicht verwendet werden, da sonst an der Keilspitze in regelmäßigen Abständen Maxima der Durchlässigkeit auftreten, und der durchgelassene Ultraschall sich dem Beugungsbild am Spalt überlagert. Es wurden daher schließlich Keile mit abgeschnittenen Schneiden als Spaltbacken verwendet.

Die Fig. 4 zeigt das Ultraschallfeld hinter einem solchen Spalt. Die Fronten der von links ankommenden Schallwelle sind in der Nähe des Spaltes sehr stark gestört. Erstens durch Reflexion der Schallwellen an den zur Schallrichtung geneigten Spaltbacken, sowie durch infolge davon auftretende weitere Reflexionen an Küvettenboden und Flüssigkeitsoberfläche. Zweitens aber auch dadurch, daß vom Spalt auch nach rückwärts ein Beugungsbild ausgeht. Da es aber hier nur auf das Wellenfeld hinter dem Spalt ankommt, ist dieser Schönheitsfehler nicht wichtig. Man kann auch an dieser Aufnahme sehr deutlich erkennen, daß die Form der Wellenflächen

---

[1]) Hierbei bewährte sich die optische Methode, welche von E. Hiedemann und H. R. Asbach, Phys. ZS. **34**, 734, 1933 zur Ermittlung der Wandstärken maximaler Durchlässigkeit für Ultraschall und damit auch zur Bestimmung von Ultraschallgeschwindigkeiten angegeben worden ist. — [2]) Optische Untersuchungen des Schallfeldes in engen Kanälen, insbesondere bei plötzlichen Änderungen der Richtung und des Querschnitts des Kanals, sind von dem zuletzt genannten Verfasser gemeinsam mit H. R. Asbach in Angriff genommen worden und es wird bald darüber berichtet werden, wie auch über neue Untersuchungen, welche die oben genannten Schwierigkeiten durch eine andere Anordnung vermeiden. Es sei übrigens bemerkt, daß H. R. Asbach an den Versuchen zur Aufnahme der Fig. 4 mitgearbeitet hat.

der theoretischen Berechnung entspricht. Die Rückkrümmung in der Wellenfront ist sehr gut zu sehen.

Staubfiguren vor einem Spalt. Die eben behandelten Versuche sind in besonderem Maße zur Sichtbarmachung der *Wellenflächen* geeignet. Es sei anschließend noch ein Versuch zur Darstellung der *Amplitudenverteilung* in der Nähe einer beugenden Öffnung (oder einer Kolbenmembran) beschrieben[1]).

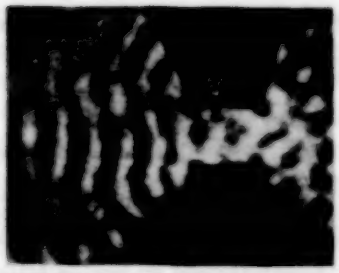


Fig. 4. Ultraschallwelle in Xylol. Frequenz 3000 kHz. Spaltbreite $\simeq 2\,\lambda$.

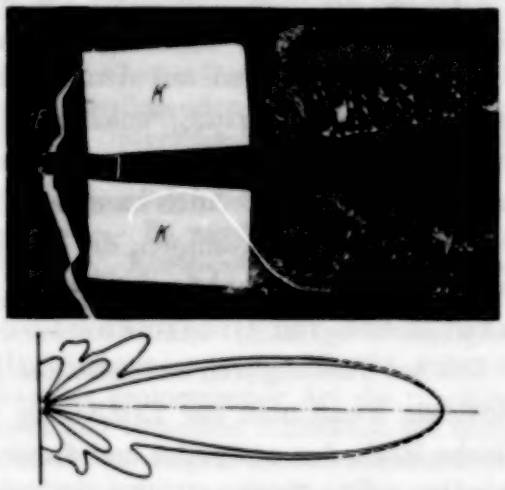


Fig. 5. Staubfigur vor einem Spalt der Breite 2,65. Frequenz 100 kHz. Darunter zum Vergleich die Umrandung der staubfreien Fläche und die Richtcharakteristik.

Auf eine Platte aus glattem Isoliermaterial[2]) legt man einen Piezoquarzstab, der so aus dem Kristall geschnitten ist, daß seine strahlenden Flächen als Kolbenmembranen angesehen werden können (71°-Quarz). Vor einer der beiden Stirnflächen bildet man aus zwei Klötzchen einen Spalt oder Kanal veränderlicher Breite (vgl. Fig. 5). Sodann bestreut man die Fläche vor der Spaltöffnung mit Lycopodiumpulver. Beim Erregen des Quarzes wird der Staub vor der Spalt- oder Kanalöffnung fortgeblasen. Unter der Annahme, daß der Staub nur dem Einfluß des Schallstrahlungsdruckes (der dem Quadrat des Schallwechseldruckes proportional ist) und der Reibung an der Grundplatte unterliegt, müßte vor der Spaltöffnung eine Fläche staubfrei geblasen werden, deren Begrenzung durch eine Kurve gleicher Schalldruckamplitude gegeben ist[3]). Daß das in der Tat weitgehend der Fall ist,

[1]) Die Anordnnug ist schon früher von E. Grossmann, Ann. d. Phys. **13**, 688, 1932 und von H. Straubel, Phys. ZS. **32**, 379, 1931 benutzt worden. — [2]) Man kann auch lichtempfindliches Papier verwenden. — [3]) Auch wenn man annimmt, daß nur solche Staubteilchen vom Schallstrahlungsdruck verschoben werden können, deren Haftung an der Unterlage durch den Schallwechseldruck überwunden worden ist, ist die vom Staub entblößte Fläche von einer Kurve gleichen Schalldruckes begrenzt.

zeigt ein Vergleich der Kurven 0,1 oder 0,25 der Fig. 1 mit der Fig. 5. Diese wurde an einem Spalt der Breite 9 mm bei 3,4 mm Wellenlänge gewonnen.

Die Unterlage wirkt für die Schallstrahlen als Spiegel, so daß die Figur als Hauptschnitt angesehen werden kann. Die Umrandung der vom Staub frei geblasenen Fläche ist unter der Photographie nochmals dargestellt. Dazu ist die Richtcharakteristik für den Hauptschnitt eines rechteckigen Strahlers der Breite $b = 9/3{,}4\,\lambda = 2{,}65\,\lambda$ gezeichnet, wobei die Amplituden auf der Hauptnormalen auf den gleichen Wert gebracht sind. Vor einer quantitativen Auswertung solcher Staubfiguren muß gewarnt werden, solange die Natur des sogenannten Quarzwindes (Strahlbildung) noch nicht ganz sichergestellt ist. Auch kann es bei der Bewegung des Staubes zu einer Art Lawinenbildung kommen, die die Staubfiguren verzerrt. Weitere Aufnahmen derartiger Staubfiguren finden sich in den genannten Arbeiten von Straubel und von Grossmann.

Die bei Staubfiguren auftretenden Fehlerquellen lassen sich vollständig vermeiden, wenn man zur Ermittlung der Amplitudenverteilung ebenfalls optische Methoden anwendet und damit das Ultraschallfeld in einer Flüssigkeit untersucht. Erstens lassen sich wenigstens die Richtungen der Nebenmaxima unmittelbar aus guten Aufnahmen des Schallfeldes ersehen, wie die Fig. 2 und 3 beweisen. Zur genaueren Untersuchung der Amplitudenverteilung kann man ferner die optischen Beugungserscheinungen am Ultraschallwellengitter benutzen. Bekanntlich haben Debye und Sears[1]) sowie Lucas und Biquard[2]) gezeigt, daß eine von Ultraschallwellen durchsetzte Flüssigkeit als optisches Gitter wirken kann, und daß die Zahl der dabei auftretenden Beugungsspektren mit der Ultraschallintensität zunimmt. Experimentell bedeutet das in dem hier interessierenden Falle die Möglichkeit der Abtastung des Schallfeldes mit Lochblenden nach der Methode von Bär und Meyer[3]) oder mittels Spaltblenden nach Hiedemann und Asbach[4]). Noch nicht abgeschlossene Versuche der beiden Letztgenannten haben bereits gezeigt, daß sich alle drei genannten optischen Methoden auf die hier behandelten Erscheinungen anwenden lassen.

Escuela Politécnica, Quito, Ecuador; Abteilung für Elektrolytforschung an der Universität Köln.

---

[1]) P. Debye u. F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 410, 1932. — [2]) R. Lucas u. P. Biquard, l. c. — [3]) R. Bär u. Edgar Meyer, Phys. ZS. **34**, 393, 1933. — [4]) E. Hiedemann und H. R. Asbach, Phys. ZS. **35**, 26, 1934.

Anschauliches zur Relativitätstheorie.

I. Lineare Koordinaten und g_{ik}-Koeffizienten in der speziellen Relativitätstheorie.

Von **Jan von Weyssenhoff** in Wilno.

(Eingegangen am 11. April 1935.)

Um die physikalisch-anschauliche Bedeutung der allgemeinen RZ.-Koordinaten und der einzelnen g_{ik}-Koeffizienten in der allgemeinen Rth. klarzulegen, ist es vorteilhaft, in der speziellen Rth. allgemeine lineare Koordinaten an Stelle der Galileischen einzuführen. Das wird in der vorliegenden Abhandlung elementar durchgeführt, wobei auch der anschauliche Unterschied zwischen eigentlichen und uneigentlichen RZ.-Koordinaten deutlich hervortritt. In den Ziffern 15, 16, 22 und 23 werden die Eigenschaften der zwei interessantesten Arten von uneigentlichen RZ.-Koordinaten besprochen. — Es werden einfache Gedankenexperimente für die sukzessive Messung der g_{ik}-Koeffizienten angegeben. Zuerst muß man die $\sqrt{-g_{44}}$ mit einem „ruhenden" Chronometer messen und die Komponenten a_α des „Asymmetrievektors" aus „Lichtgeschwindigkeitsmessungen" in zwei entgegengesetzten Richtungen ermitteln. Mittels „ruhender" Maßstäbe mißt man sodann nach bekannter geometrischer Art die $\gamma_{\alpha\beta}$-Koeffizienten der räumlichen Fundamentalform und berechnet schließlich die übrigen g_{ik}-Koeffizienten, welche sich einfach durch die obigen Größen ausdrücken. — Dabei kann man auch die Lichtgeschwindigkeitsmessungen völlig entbehren, wenn man den Asymmetrievektor aus „dynamischen Experimenten" (Ziffern 10 und 26) ermittelt.

1. Ein großer Teil der Schwierigkeiten, die ein anschaulich denkender Physiker beim Studium der Relativitätstheorie (Rth.) empfindet, rührt wohl daher, daß diese Disziplin hauptsächlich von Mathematikern entwickelt und verbreitet wurde. Dabei litt oft die anschauliche Bearbeitung mancher Einzelheiten zugunsten einer abstrakten Allgemeinheit der Darstellung und insbesondere fehlt es bis heute an einer ausführlichen Analyse des Zusammenhangs der gebrauchten Symbole mit wirklichen Messungen. Die Behebung dieser Mängel würde ein neues, von den heutigen ziemlich abweichendes Lehrbuch der Rth. erfordern. In dieser Abhandlung will ich nur einige damit zusammenhängende Fragen besprechen.

2. Der metrische Fundamentaltensor g_{ik} wird gewöhnlich erst in der allgemeinen Rth. eingeführt. Um aber die physikalische Bedeutung[1]) der

[1]) Selbstverständlich gebrauchen wir hier den Ausdruck „physikalische Bedeutung" in dem alten gut bewährten Sinn von „meßbar", „beobachtbar", „anschaulich", und nicht, wie manche Relativitätstheoretiker in Anlehnung an den Gebrauch des Ausdruckes „geometrische Bedeutung" in der Geometrie: „unabhängig von der Wahl der Koordinaten", also „absolut", „invariant" (in bezug auf eine Gruppe von Koordinatentransformationen, die oft nicht explizit angegeben wird). In diesem letzten Sinne hätten Begriffe, wie Geschwindigkeit, Beschleunigung, Energie und dergleichen keine „physikalische Bedeutung"!

einzelnen g_{ik}-Koeffizienten zu erkennen, ist es angezeigt, diesen Tensor bereits in der speziellen Rth. zu definieren. Dabei bietet sich eine günstige Gelegenheit, die spezielle Rth. in allgemeinen linearen Koordinaten darzustellen, wodurch man den „pädagogischen Hauptfehler" der heutigen Darstellungsweisen der Rth. vermeidet, daß man gleichzeitig mit dem Übergang von der speziellen zur allgemeinen Theorie auch die prinzipielle Bedeutung der zugrundegelegten Koordinaten ändert. Um diesen grundsätzlichen Unterschied auch in der Bezeichnung zu berücksichtigen, werden wir im folgenden die Galileischen Koordinaten der speziellen Rth. mit großen und die allgemeinen Einsteinschen Raumzeitkoordinaten (RZ.-Koordinaten) mit kleinen Buchstaben bezeichnen.

Vom physikalisch anschaulichen Standpunkte aus müssen wir drei Arten von g_{ik}-Koeffizienten unterscheiden[1]), je nachdem beide, einer oder keiner der Indizes Zeitcharakter hat. Die Koeffizienten $g_{4\alpha}$ werden besonders unsere Aufmerksamkeit auf sich lenken, da sie keine Analoga in der klassischen Physik haben. Wir werden aber sehen — was selten genügend klar hervorgehoben wird (•)[2]) —, daß auch die Koeffizienten $g_{\alpha\beta}$ mit zwei raumartigen Indizes in allgemeinen [„nichtorthochronischen"[3])] Koordinaten eine andere physikalische Bedeutung haben, als die entsprechenden Koeffizienten in der Geometrie (Flächentheorie), die wir zur Unterscheidung mit $\gamma_{\alpha\beta}$ bezeichnen werden[4]).

Überhaupt möchten wir hier bemerken, daß die Analogie zwischen den $\gamma_{\alpha\beta}$- und den g_{ik}-Koeffizienten nur formaler Natur ist, und es muß sowohl vom pädagogischen als auch vom erkenntnistheoretischen Standpunkte als völlig verfehlt betrachtet werden, wenn man die geometrisch anschauliche Bedeutung der $\gamma_{\alpha\beta}$-Koeffizienten in der Flächentheorie erklärt, und dann ohne weiteres zu den g_{ik}-Koeffizienten der Einsteinschen Theorie

[1]) Die Indizes i, k sollen stets die Werte 1, 2, 3, 4 annehmen, α, β dagegen nur die Werte 1, 2, 3. — [2]) Sternzeichen — ohne explizite Quellenangabe — sollen die Aufmerksamkeit des Lesers auf solche Punkte lenken, die oft — selbst von den anerkanntesten Relativitätstheoretikern — unklar oder gar falsch dargestellt werden. — [3]) Da die Orthogonalität einer zeitartigen und einer raumartigen Richtung im Minkowskischen Diagramm anschaulich nichts mit der Orthogonalität im Raume zu tun hat, so schlage ich vor, solche Koordinaten, in welchen die Zeitachse orthogonal im Minkowskischen Sinne zu den Raumachsen steht, für welche also $g_{4\alpha} = 0$ ist, „orthochrone" Koordinaten zu ennnen. Die Orthochronizität eines Koordinatensystems ist, wie wir weiter unten sehen werden, eine Eigenschaft der „gegenseitigen Einstellung" der Koordinatenchronoskope (Ziffer 18). — [4]) Wir setzen also für die metrische Fundamentalform im vierdimensionalen Raumzeitkontinuum, d. h. für das Quadrat des „Intervalls": $s^2 = \sum_{ik} g_{ik} x_i x_k$, dagegen für das Quadrat der räumlichen Entfernung: $\sigma^2 = \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} x_\alpha x_\beta$.

übergeht (*); die Längenmessung im dreidimensionalen Raume und die Intervallmessung im vierdimensionalen Raumzeitkontinuum sind ja zwei gänzlich verschiedene Verfahren. Dieser Unterschied tritt am deutlichsten hervor bei den $g_{4\,a}$-Koeffizienten, deren physikalisch anschauliche Bedeutung nichts mit Kosinus von Winkeln zu tun hat.

3. Bei der Verfolgung des Planes einer möglichst anschaulichen Darstellung der Rth. ist es wohl angezeigt, alle geometrischen Ausdrücke immer in ihrer ursprünglichen dreidimensionalen Bedeutung zu gebrauchen und die entsprechenden vierdimensionalen Begriffe mit abgeleiteten Namen zu versehen. Im folgenden wollen wir also stets unter „Punkt" einen Raumpunkt verstehen, eine Vektorgröße werden wir stets im Sinne der klassischen Physik auffassen u. dgl. Die analogen vierdimensionalen Gebilde können wir Raumzeitpunkt (Punktereignis), Vierervektor, Hyperfläche u. dgl. nennen.

Selbstverständlich gebrauchen wir auch das Wort „Geometrie" im Sinne der „praktischen" oder besser „physikalischen Geometrie"; dementsprechend verstehen wir unter „Punkt" den Grenzfall eines immer kleiner werdenden Körpers und nicht ein abstraktes „Ding" der „mathematischen Geometrie" u. dgl.

I.

4. Wir stellen uns jetzt auf den Boden der speziellen Rth., die wir in ihrer allgemein üblichen Darstellungsform als bekannt voraussetzen[1]). Die dabei gebrauchten Koordinaten werden wir Galileische nennen und mit großen Buchstaben X, Y, Z, T bezeichnen. Diese Koordinaten — oder genauer gesprochen ihre Differenzen — haben eine unmittelbare physikalische Bedeutung; sie können als Ergebnis wohldefinierter Messungen mit Normaleinheitsmaßstäben und Chronometern[2]) betrachtet werden.

[1]) Wohlgemerkt handelt es sich hier also nicht um eine Neubegründung der Rth. in allgemeinen linearen Koordinaten ohne Gebrauch von Galilei-Koordinaten, wenn auch eine solche Begründung wohl möglich und vielleicht sogar zur besseren Klärung einiger prinzipieller Fragen erwünscht wäre. — [2]) Da „Uhr" in der Rth. in verschiedenem Sinne gebraucht wird, so schlage ich vor, Vorrichtungen, die nichts anders anzeigen als den Ablauf der Zeit, „Chronoskope" zu nennen, Chronoskope dagegen, die zur „Messung" von Zeitdauern eingerichtet sind, als „Chronometer" zu bezeichnen. Ein eigentliches RZ.-Koordinatensystem wird also anschaulich als eine „Bezugsmolluske mit eingebetteten Chronoskopen" zu beschreiben sein. Obwohl die Koordinatenuhren der linearen Systeme „gleichmäßig gehen" und sich nur durch die „Ganggeschwindigkeit" (und die „gegenseitige Einstellung") von den Chronometern der Galilei-Systeme unterscheiden, werden wir sie hier Chronoskope nennen, da die Betrachtung der linearen Koordinaten hauptsächlich als erster Schritt zur besseren Veranschaulichung der allgemeinen RZ.-Koordinaten gemeint ist.

Nun wählen wir vier beliebige reelle eindeutige stetig differenzierbare Funktionen der vier Galileischen Koordinaten und setzen

$$x_i = f_i(X, Y, Z, T). \tag{1}$$

Die einzige Beschränkung, welche wir vorläufig den Funktionen f_i auferlegen, besteht in der Forderung einer eindeutigen Lösbarkeit der Gleichungen (1) im ganzen betrachteten Bereich. Die Zahlen x_1, x_2, x_3, x_4[1]) nennen wir allgemeine *Einsteinsche Koordinaten*; es sind Zahlenquadrupeln, die (in einem gewissen Raumzeitgebiet) eineindeutig, stetig und „glatt" (*), aber sonst beliebig, den Punktereignissen zugeordnet sind. Außerdem haben sie keine unmittelbare physikalische Bedeutung. In physikalische Gleichungen können sie erst in Verbindung mit den Koeffizienten des metrischen Fundamentaltensors eingehen.

5. Wir haben hier die Einsteinschen Koordinaten, ausgehend von den Galileischen, definiert. Auf die Frage, wie sie in allgemeinerer Weise „gegeben" sein können, gehen wir hier nicht näher ein, bemerken nur, daß das „Geben" der Koordinaten in der uns umgebenden Welt immer letzten Endes auf (mittelbare oder unmittelbare) „individuelle Aufweisungen"[2]) von gewissen materiellen Objekten zurückführbar ist. Diese individuellen Aufweisungen stehen aber in keinem prinzipiellen Zusammenhang mit der individuellen Aufweisung eines Normaleinheitsmaßstabes oder einer Normaluhr (siehe weiter unten, Ziffer 9).

6. Die allgemeinen Einsteinschen Koordinaten haben so wenig anschauliche Bedeutung, daß wir kein Recht haben, eine dieser Koordinaten als Zeitkoordinate auszuzeichnen und die anderen als Raumkoordinaten aufzufassen. In dieser Allgemeinheit werden sie aber selten gebraucht.

Ist eine den Koordinaten x_i entsprechende „Bezugsmolluske mit eingebetteten Chronoskopen" möglich, so wollen wir die Koordinaten „*Bezugsmolluskekoordinaten*" nennen; die von den Chronoskopen angezeigte Zeitkoordinate werden wir zur x_4-Koordinate wählen. Erst wenn die „gegenseitige Einstellung" der Chronoskope gewissen weiteren einschränkenden Bedingungen unterworfen wird, können wir die x_i-Koordinaten „*eigentliche RZ.-Koordinaten*" nennen (*). Die Unterschiede zwischen diesen drei Arten von Koordinaten werden wir im II. Teil an Hand von einfachen Beispielen näher besprechen, um sie nachher im III. Teil allgemein zu formulieren.

---

[1]) Wir werden auch oft $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$, $x_4 = ct$ setzen. Vgl. Fußnote 2, S. 396. — [2]) Vgl. H. Weyl, „Raum, Zeit, Materie", 5. Aufl., S. 8.

7. Alle drei eben aufgezählten Koordinatenarten können auch in der speziellen Relativitätstheorie als *lineare Koordinaten* auftreten[1]). Für unsere Zwecke wird es genügen, sich auf die Betrachtung solcher Koordinaten zu beschränken. Wir werden also fortan annehmen, daß die Funktionen in (1) linear sind. Unter Zugrundelegung solcher Koordinaten drückt sich bekanntlich die Bewegung eines jeden freibewegten Massenpunktes und eines jeden Lichtsignals im Vakuum mittels linearer Gleichungen aus. Auf die Frage, inwieweit — oder in welchem Sinne — diese Eigenschaft für diese Koordinaten charakteristisch ist, gehen wir hier nicht näher ein. Anschaulich kann man diese Koordinaten als räumlich affine „nichtbeschleunigte" RZ.-Koordinatensysteme bezeichnen.

Anstatt (1) schreiben wir jetzt also[2])

$$\left.\begin{aligned} X &= A_{11}x_1 + A_{12}x_2 + A_{13}x_3 + A_{14}x_4, \\ Y &= A_{21}x_1 + A_{22}x_2 + A_{23}x_3 + A_{24}x_4, \\ Z &= A_{31}x_1 + A_{32}x_2 + A_{33}x_3 + A_{34}x_4, \\ cT &= A_{41}x_1 + A_{42}x_2 + A_{43}x_3 + A_{44}x_4. \end{aligned}\right\} \qquad (L)$$

Zur Vereinfachung haben wir bereits angenommen, daß die Funktionen rechts nicht nur linear, sondern auch homogen sind, was immer durch eine triviale Verlegung des Koordinatenanfangspunktes erreicht werden kann. Von den Konstanten A_{ik} nehmen wir vorläufig nur an, daß sie eine nicht verschwindende Determinante bilden.

II.

8. Um die physikalisch anschaulichen Gesichtspunkte besser hervortreten zu lassen, wollen wir zuerst einige Spezialfälle der Transformation (L) möglichst elementar besprechen und erst nachher zu allgemeineren Formulierungen übergehen.

Wir gehen also von einem beliebigen fest gewählten Galileischen System aus, das wir G nennen wollen, und führen neue lineare Koordinatensysteme mittels Transformationsgleichungen vom Typus (L) ein. Die neuen Koordinatensysteme werden wir mit denselben Buchstaben bezeichnen, wie die zu ihnen führenden Transformationsgleichungen.

9. Bereits an die allereinfachste Transformationsgleichung

$$X = Ax \qquad (L_x)$$

haben wir von unserem Standpunkt aus einige Bemerkungen anzuknüpfen. Es soll zuerst ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß diese Gleichung

[1]) Vgl. H. Weyl, a. a. O., 4. Aufl., S. 160. — [2]) Die Bezeichnungen sind so gewählt, daß die A_{ik} als dimensionslose Konstanten betrachtet werden können. Vgl. Fußnote 2, S. 396.

— sowie allgemein die Gleichungen (L) — als Transformation der Koordinaten *ohne Änderung der physikalischen Längeneinheit* aufgefaßt werden soll; mittels dieser Gleichung wird also nur eine neue Bezeichnung der Punkte auf der x-Achse eingeführt. Die physikalische Längeneinheit ist ein „individuell aufgewiesener" Körper[1]), z. B. das in Sèvres aufbewahrte Normalmeter aus Platiniridium, der prinzipiell nichts mit der Bezifferung der Punkte auf der x-Achse zu tun hat[2]); sie kommt erst zur Geltung bei Längenmessungen und bei der Bestimmung der $\gamma_{\alpha\beta}$- und der g_{ik}-Koeffizienten.

Dennoch werden oft Koordinatentransformationen von Mathematikern als Änderung der Längeneinheit (längs der x-Achse) bezeichnet. In einem ähnlichen Sinne spricht man oft von verschiedenen Längeneinheiten in verschiedenen Richtungen. Sollte diese Ausdrucksweise beibehalten werden, so müßte man zwischen „physikalischer" und „mathematischer" Längeneinheit unterscheiden. Die mathematische Längeneinheit wäre dann nichts anderes als das was der Physiker anschaulicher „Einheitsmasche längs einer Achse" nennt; die Längenmessung wäre als Vergleich der physikalischen mit der mathematischen Längeneinheit aufzufassen. Spricht der Physiker von Längeneinheit schlechthin, so müssen wir jedenfalls annehmen, daß er dabei die physikalische Längeneinheit im oben angegebenen Sinne meint.

10. Bekanntlich ist es praktisch, das Resultat der Längenmessung längs der x-Achse in der Form

$$\sigma^2 = \gamma_{1\,1}\, x^2 \tag{2}$$

anzugeben. Die physikalisch geometrische Bedeutung des γ_{11}-Koeffizienten kann man kurz wie folgt erklären: die $\sqrt{\gamma_{11}}$ ist die Länge (in cm) einer Einheitsmasche ($\Delta x = 1$) auf der x-Achse; dabei verstehen wir unter Länge das Resultat einer mit dem Normaleinheitsmaßstab ausgeführten Messung.

In der Flächentheorie, sowie überhaupt in der „eigentlichen" Geometrie (wo nur „räumliche" Koordinaten in Betracht kommen), ist dabei von dem

---

[1]) Vgl. Ziffer 5. — [2]) Deshalb wäre es am meisten folgerichtig, die x_i als dimensionslose Größen zu betrachten. Bekanntlich sind aber Dimensionen nur Sache von Verabredungen; diese sollten möglichst praktisch getroffen werden. Dieser Forderung entspricht wohl am besten die Erteilung der Dimension der Länge allen vier Koordinaten x_i. Dann behält die Gleichung $x_4 = ct$ ihren gewöhnlichen Sinn und bei der konkreten Interpretation von speziellen Gravitationsfeldern, wie z. B. von statischen oder stationären Feldern, kann man ohne weiteres x_1, x_2, x_3 mit gewissen Längen und x_4/c mit gewissen Zeitdauern identifizieren. Unsere Festsetzung der Dimensionen beruht letzten Endes auf der Verabredung, daß bei jeder Veränderung der Längeneinheit die Bezifferung der Raumzeitpunkte auch eine entsprechende Veränderung erleiden soll.

Bewegungszustande der Maßstäbe überhaupt keine Rede, doch kann man sich wohl die Messung der Länge in der physikalischen Geometrie nicht anders denken, als mittels „ruhender" Maßstäbe ausgeführt. Es drängen sich dann zwei Bemerkungen auf. Erstens, muß „ruhend" bedeuten „ruhend in bezug auf ein Galileisches System". Bei einem „beschleunigten" Bezugssystem, d. h. bei Anwesenheit von Gravitationsfeldern, treten besondere Schwierigkeiten auf, die in der II. Mitteilung besprochen werden sollen. Zweitens aber — wie wir bald sehen werden — sind auch bei linearen Systemen, die mittels „relativ ruhenden", d. h. „mitbewegten" Maßstäben gemessenen $\gamma_{\alpha\beta}$-Koeffizienten im allgemeinen nicht gleich den entsprechenden $g_{\alpha\beta}$-Koeffizienten (*).

11. Nach diesen Bemerkungen brauchen wir uns bei der Einführung der Differentialform

$$\mathrm{d}\sigma^2 = \sum_{\alpha,\beta} \gamma_{\alpha\beta}\, \mathrm{d}x_\alpha\, \mathrm{d}x_\beta, \tag{3}$$

die das Quadrat der räumlichen Entfernung darstellt, sowie bei der Erklärung der geometrischen Bedeutung der einzelnen $\gamma_{\alpha\beta}$-Koeffizienten nicht länger aufzuhalten. Die $\gamma_{\alpha\alpha}$ entsprechen bekanntlich dem γ_{11} in (2); für $\alpha \neq \beta$ ist $\gamma_{\alpha\beta} = \sqrt{\gamma_{\alpha\alpha}}\sqrt{\gamma_{\beta\beta}}\cos(\alpha,\beta)$, wo (α,β) den Winkel zwischen der x_α- und der x_β-Achse bedeutet. Um es aber nochmals zu betonen, betreffen eigentlich die allgemein üblichen Darstellungsweisen der geometrisch-anschaulichen Bedeutung der „g_{ik}-Koeffizienten" nur die $\gamma_{\alpha\beta}$-Koeffizienten, also weder die $g_{\alpha\beta}$ bei nichtorthochronischen Koordinaten, noch die $g_{4\alpha}$- und g_{44}-Koeffizienten (vgl. Ziff. 2 und 10).

12. Ähnliche Überlegungen beziehen sich auf die Transformation

$$T = Bt. \tag{L_t}$$

Bei einer Uhr entspricht sie einer Neueinregulierung, welche die Ganggeschwindigkeit in einem konstanten Verhältnis verändert. Stellen wir uns aber zwei nebeneinanderstehende Uhren vor, z. B. ein Chronometer des Systems G und ein danebenstehendes L-Chronoskop, dann gibt B das Verhältnis der Ganggeschwindigkeiten dieser beiden Uhren an. Die von dem Chronometer angezeigte Zeit T wird auch „Eigenzeit" τ, sowohl dieses Chronometers, als auch des „mitbewegten" Chronoskops genannt. Indem wir $-B^2 = g_{44}$ setzen, können wir also schreiben

$$\mathrm{d}s^2 = -c^2\mathrm{d}T^2 = -c^2\mathrm{d}\tau^2 = -g_{44}(c\,\mathrm{d}t)^2 = -g_{44}(\mathrm{d}x_4)^2. \tag{4}$$

Diese Formel kann als Spezialfall der allgemeinen Formel für $\mathrm{d}s^2$ aufgefaßt werden, wenn nur die RZ.-Koordinatensysteme, zu welchen die beiden Uhren gehören, gegeneinander ruhen; dann folgen nämlich aus den

Gleichungen $dX = 0 = dY = dZ$ die Gleichungen $dx = 0 = dy = dz$ und umgekehrt.

Wir sehen also, daß wir es hier sogar mit einfacheren Verhältnissen zu tun haben, da ein mitbewegtes Chronometer — unabhängig von der Einstellung der anderen Systemchronoskope, also unabhängig davon, ob die Koordinaten orthochronisch oder nichtorthochronisch sind — immer den g_{44}-Koeffizienten mißt, und zwar gibt $\sqrt{-g_{44}}$ *die von einem mitbewegten Chronometer (in sec) angezeigte Zeit an, welche der Zeitdauer* ($\Delta t = 1$) *eines Schlages der Systemchronoskope entspricht.* Man kann auch sagen, daß diese Wurzel das Verhältnis angibt, in welchem die Koordinatenchronoskope langsamer gehen als mitbewegte Normalchronometer[1]).

13. Wir gehen jetzt zur Besprechung von linearen Transformationen über, die gleichzeitig auf eine räumliche Koordinate, z. B. x, und auf eine zeitliche Koordinate t einwirken. Anschaulich gesprochen, betrachten wir also ein „Linienland", d. h. das „Geschehen auf der x-Achse" oder „das statische Sein" im zweidimensionalen Minkowskischen (xt)-Diagramm (dessen Gebrauch wir hier aber mit Absicht möglichst vermeiden wollen).

Die allgemeine linear-homogene Transformation, die von G aus zu dem Koordinatensystem x, t führt, wollen wir in der folgenden Form ansetzen:

$$\left.\begin{aligned} X &= A\,(x - wt), \\ T &= B\,(t - ax). \end{aligned}\right\} \qquad (L_2)$$

Sie ist nur insofern spezialisiert, als das Nichtverschwinden der Determinante $AB(1 - aw)$ das Nichtverschwinden von A_{11} und A_{44} nach sich zieht. Wir werden sogleich sehen, daß man die Koeffizienten w und a ihrem absoluten Betrag nach von oben beschränken muß, wenn man x als Raumkoordinate und t als Zeitkoordinate deuten will[2]).

14. Zuerst betrachten wir den folgenden besonders einfachen Spezialfall von (L_2):

$$X = x - wt, \quad T = t \quad (w > 0). \qquad (L_2')$$

Das ist — der Form nach — die bekannte Galilei-Transformation der klassischen Kinematik, die Interpretation aber, die wir ihr jetzt geben, ist völlig verschieden; wir betrachten nämlich (L_2') als Definitionsgleichungen

---

[1]) Da in dieser Mitteilung nur lineare RZ.-Koordinaten betrachtet werden, sind mitbewegte Chronometer auch „beschleunigungsfrei" bewegte, „mitfallende". Die Schwierigkeiten, die bei Zeit und Längenmessungen in Gravitationsfeldern eintreten, sollen in der II. Mitteilung besonders besprochen werden. — [2]) Aus Bequemlichkeitsgründen nimmt man stets $B > 0$ und gewöhnlich auch $A > 0$ an. Wir werden dasselbe tun und überdies werden wir bei konkreten Beispielen w und a ebenfalls als positive Größen betrachten.

neuer Koordinaten, ohne die prinzipielle Gleichwertigkeit des neuen Bezugssystems mit dem alten zu postulieren. In der klassischen Kinematik faßt man L_2' auf: 1. als ein Bezugssystem, welches sich mit der konstanten Geschwindigkeit w in bezug auf das Galileische System G, in der Richtung der negativen X-Achse bewegt und 2. als ein Galileisches System. Hier, in der speziellen Relativitätstheorie, ist, wie gesagt, 2. falsch; aber auch 1. kann nur dann beibehalten werden, wenn

$$|w| < c \tag{5}$$

ist, da kein materieller Punkt sich in bezug auf ein Galileisches System schneller oder gleich schnell wie das Licht bewegen kann.

15. Wenn

$$w > c \tag{6}$$

ist, so können wir noch immer die Zahlenpaare x, t zur Charakterisierung der einzelnen Punktereignisse in unserem Linienlande benutzen, aber die Ereignisse $x = \text{const}$ können nicht mehr den aufeinanderfolgenden Zuständen desselben Massenpunktes entsprechen. Es kann dann auch keine Bezugsmolluske im Einsteinschen Sinne geben. Wenn man jedoch weiter daran festhalten wollte, die x-Zahlen als charakteristisch für „Raumpunkte" aufzufassen, so würde man zu ganz merkwürdigen Resultaten kommen. Ruhende Körper in L_2' könnten überhaupt nicht existieren und die Lichtsignale würden sich nur in einer Richtung, aber mit zwei verschiedenen Geschwindigkeiten $w + c$ und $w - c$, längs der x-Achse fortpflanzen.

Wir gelangen so zu dem einfachsten Beispiel eines „uneigentlichen RZ.-Koordinatensystems ohne Bezugsmolluske", dessen Gebrauch — wie übrigens der aller uneigentlicher RZ.-Koordinatensysteme — zwar prinzipiell möglich, aber recht unpraktisch wäre. Im Minkowskischen Diagramm würden beide Achsen raumartig sein.

16. Zur Vervollständigung des Bildes wollen wir noch kurz schildern, wie sich die Sachlage im $(3 + 1)$-dimensionalen Fall darstellt. Wir betrachten ein lineares Bezugssystem, das aus G durch die Transformation (L_2') mit Hinzufügung der Gleichungen $Y = y$, $Z = z$ entsteht. Stellen wir uns vor, daß wir in irgendeinem Punkte P dieses Systems zu irgendeiner Zeit $t = T$ einen Lichtblitz erzeugen; nach einer gewissen Zeit Δt befinden sich alle ausgesandten Lichtsignale auf der Oberfläche eines Ellipsoids (das in unserem besonders einfachen Fall sogar eine Kugel ist). Wenn aber $w > c$ ist, befindet sich der Aussendungspunkt P außerhalb dieses Ellipsoids! Innerhalb befindet er sich nur bei eigentlichen Koordinaten, wenn $w < c$ ist, und im Mittelpunkt des Ellipsoids nur bei orthochronischen Koordinaten, also in dem jetzt betrachteten Beispiel nur für $w = 0$.

Wir werden bald sehen, daß man bei anderen Arten von uneigentlichen RZ.-Koordinaten zu noch merkwürdigeren Resultaten kommt, wenn man an der Deutung von x_1, x_2, x_3 als Raumkoordinaten und von t als Zeitkoordinate festhalten will (siehe weiter unten Ziffer 22).

17. Jetzt kehren wir also wieder zu eigentlichen RZ.-Koordinaten L_2' zurück, indem wir die Bedingung (5) als gültig annehmen. Definieren wir die „Geschwindigkeit" im System L_2' als die Ableitung der x-Koordinaten nach der t-Koordinate[1]), so ist diese ihrem absoluten Betrag nach um w größer oder kleiner als die entsprechende Geschwindigkeit im Galilei-System G; die (skalaren) „Lichtgeschwindigkeiten" in beiden Richtungen[2]) c_+ und c_- sind entsprechend gleich $c + w$ und $c - w$.

Das Quadrat des Intervalls in L_2' können wir folgendermaßen schreiben:

$$\left.\begin{aligned} s^2 = X^2 - c^2 T^2 &= x^2 - 2\frac{w}{c} x(ct) - \left(1 - \frac{w^2}{c^2}\right)(ct)^2 \\ &= g_{11} x^2 + 2 g_{41} x(ct) + g_{44}(ct)^2. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Daraus erhalten wir:

$$g_{41} = \frac{c_- - c_+}{2c}, \tag{8}$$

eine Gleichung, die den „physikalischen Sinn" dieses Koeffizienten in dem eben betrachteten Fall klar legt [vgl. Ziffer 24, Gleichung (19)].

Über die physikalische Bedeutung der zwei anderen Koeffizienten $g_{11} = 1$ und $g_{44} = -\left(1 - \frac{w^2}{c^2}\right)$ ist folgendes zu sagen. Obwohl $t = T$ ist, zeigt ein in L_2' ruhendes Chronometer nicht die „Zeit" t an; da es sich in dem „synchronen" Galilei-System G bewegt, in welchem $T = t$ ist, so geht es langsamer im Verhältnis $\sqrt{1 - \frac{w^2}{c^2}} : 1$. Nach der allgemeinen Regel (Ziffer 12) mißt es jedoch den Koeffizienten g_{44}, indem $\sqrt{-g_{44}} = \sqrt{1 - \frac{w^2}{c^2}}$.

Ein Normaleinheitsmaßstab dagegen, der in L_2' ruht, mißt nicht unmittelbar die entsprechende $\sqrt{g_{11}}$, sondern nur die $\sqrt{\gamma_{11}}$. In unserem Fall sieht man das am besten ein, wenn man bedenkt, daß dieser Maßstab sich in bezug auf G mit der Geschwindigkeit w bewegt; wegen der Lorentz-Verkürzung wird daher das seinen Enden entsprechende $\Delta X = \sqrt{1 - \frac{w^2}{c^2}}$.

---

[1]) In der Rth. wird das Wort „Geschwindigkeit" in verschiedenen Bedeutungen gebraucht (*). — [2]) Vgl. Ziffer 24, letzter Absatz.

Da aber $\Delta x = \Delta X$ ist, so wird dieser Maßstab, auf der x-Achse ruhend, weniger als eine Einheitsmasche bedecken und zwar wird $\sqrt{\gamma_{11}} = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{w^2}{c^2}}}$, obwohl $\sqrt{g_{11}} = 1$ ist[1]). Am leichtesten erklärt man dem Studierenden diese wichtige Tatsache der Verschiedenheit von g_{11} und γ_{11} in nichtorthochronischen Koordinaten in Zusammenhang mit der Transformation (L_2^0) (siehe Ziffer 21).

Hier können wir noch bemerken, daß man die $\sqrt{g_{11}}$ auch direkt mit einem Normaleinheitsmaßstab messen kann, dazu muß man ihm aber eine Geschwindigkeit w in der Richtung der x-Achse geben. Dann ruht dieser Maßstab in G, seinen Endpunkten entspricht daher $\Delta X = 1$, und da die Zeitangaben in G und in L_2' übereinstimmen, so können wir $s^2 = (\Delta X)^2 = (\Delta x)^2$ schreiben und daraus $g_{11} = 1$ folgern, wie es nach (7) sein soll.

18. Jetzt lenken wir unsere Aufmerksamkeit auf einen anderen einfachen Spezialfall von (L_2) hin, und zwar auf die Transformation

$$X = x, \quad T = t - ax, \quad (a > 0), \tag{L_2^9}$$

die insofern besonders interessant ist, als sie erst seit dem Erscheinen der Relativitätstheorie eine Rolle spielt, obwohl sie prinzipiell auch in der klassischen Physik hätte gebraucht werden können. Physikalisch-anschaulich kann man diese Transformation charakterisieren als „gegenseitige Verstellung" der Koordinatenchronoskope ohne Veränderung ihrer Bewegungszustände und ihrer x-Bezeichnung. Eines dieser Chronoskope, z. B. das an der Stelle $X = x = 0$ befindliche, lassen wir in Ruhe, ein anderes, z. B. $X = x = 1$, rücken wir um a sec vor, alle anderen proportional zu ihren Entfernungen vom ersten Chronoskop. Man könnte also a den „*Koeffizienten der gegenseitigen Verstellung der Koordinatenchronoskope*" nennen oder auch (siehe Ziffer 20) den *Asymmetriekoeffizienten* des betrachteten RZ.-Koordinatensystems.

Es ist interessant, daß durch die gegenseitige Verstellung der Koordinatenchronoskope alle Geschwindigkeiten (mit Ausnahme der Geschwindigkeit 0) eine Änderung erleiden, obwohl weder die „Längeneinheit auf der x-Achse", noch die Ganggeschwindigkeit der Koordinatenchronoskope verändert wird und die beiden Koordinatensysteme G und L_2^0 sich in relativer Ruhe befinden. Als „Geschwindigkeit" verstehen wir dabei — wie oben Ziffer 17 — die Ableitung der x-Koordinate nach der t-Koordinate.

[1]) Der angegebene Wert von $\sqrt{\gamma_{11}}$ folgt rechnerisch aus (7), (27) und (32).

19. Wir nehmen jetzt

$$|a| < \frac{1}{c} \tag{9}$$

an, wodurch L_2^0 zu einem eigentlichen RZ.-Koordinatensystem gestempelt wird. Zwischen den absoluten Beträgen der Geschwindigkeit V im Galilei-System G und v in L_2^0 besteht dann die Beziehung

$$v = \frac{V}{1 \pm aV}, \tag{10}$$

wo im Nenner das Plus- oder das Minuszeichen zu nehmen ist, je nachdem die Geschwindigkeit in die Richtung der positiven oder der negativen x-Achse fällt. Insbesondere sind die Lichtgeschwindigkeiten in beiden Richtungen

$$c_+ = \frac{c}{1 + ac}, \quad c_- = \frac{c}{1 - ac}. \tag{11}$$

Daraus ersehen wir den Grund, warum wir oben $|a|\, c < 1$ gesetzt haben. Die Komplikationen, welche bei Verletzung dieser Ungleichung entstehen, werden wir in Ziffer 22 besprechen.

20. Aus (11) berechnen wir

$$a = \frac{c_- - c_+}{2\, c_-\, c_+}. \tag{12}$$

Wir können deshalb, wie bereits erwähnt, a den *Asymmetriekoeffizienten* des Systems L_2^0 nennen, um so mehr, als eine ähnliche Formel

$$a = \frac{v_- - v_+}{2\, v_-\, v_+} \tag{13}$$

für je zwei „dynamisch äquivalente" Geschwindigkeiten v_+ und v_- gilt, die zwei entgegengesetzt gleichen Geschwindigkeiten in dem mitbewegten Galilei-System G entsprechen, wie man aus (10) leicht berechnet. Wenn wir also z. B. zwei identische, in L_2^0 ruhende Massenpunkte mittels eines symmetrisch zwischen ihnen wirkenden Agens, z. B. einer in der Mitte durchschnittenen homogenen zusammengedrückten Feder, auseinanderwerfen und ihre (skalaren) Geschwindigkeiten v_+ und v_- in diesem Bezugssystem messen, so führen wir ein „dynamisches Experiment" zur Messung des Asymmetriekoeffizienten a aus.

Wenn man die Koordinatenchronoskope so gegenseitig einstellt, daß sich das Licht in beiden x-Richtungen mit derselben Geschwindigkeit bewegt, so ergeben sich auch bei allen „dynamischen Symmetrieexperimenten" dieselben Geschwindigkeiten in beiden Richtungen. Diese Tatsache könnte man als eine der Grundpostulate der Relativitätstheorie einführen (vgl. Fußnote 1, S. 393).

21. Die physikalisch-anschauliche Interpretation der Formel für das Quadrat des Intervalls in L_2^0

$$s^2 = (1 - c^2a^2)\,x^2 + 2ca \cdot x\,(ct) - (ct)^2 \tag{14}$$

können wir wie folgt zusammenfassen. Eine in L_2^0 ruhende Normaluhr mißt nach der allgemeinen Regel der Ziffer 12 die $\sqrt{-g_{44}}$, andererseits zeigt sie auch die „Zeitkoordinate" t an, da sie in dem mitbewegten Galilei-System G, in welchem (für $X = x = \text{const}$) $\Delta T = \Delta t$ ist, ebenfalls ruht; daher ist $g_{44} = -1$, wie es nach (14) sein soll.

Ein in einem linearen Bezugssystem ruhender Normaleinheitsmaßstab hat immer — unabhängig von der Einstellung der Koordinatenchronoskope — die „Ruhlänge" Eins: die Entfernung σ seiner beiden Endpunkte ist gleich Eins. Aber das Intervall der beiden Punktereignisse, welche diesen Endpunkten zu derselben Zeitkoordinate t entsprechen, ist nur dann gleich Eins, wenn diese Ereignisse gleichzeitig in demjenigen Galilei-System sind, in welchem der Maßstab ruht; andernfalls muß eine dem Glied $-c^2\,(\Delta T)^2$ in dem Ausdruck für das Quadrat des Intervalls in Galileischen Koordinaten entsprechende Korrektion abgezogen werden. Elementaranschaulich kann man sich die Sachlage an den beiden Koordinatensystemen L_2^0 und G klarmachen, die beide dieselbe Bezugsmolluske haben. Wenn wir einen Maßstab ruhend auf die x-Achse auflegen, so bedeckt er ein Stück $\Delta X = 1 = \Delta x$ dieser Achse, daher ist $\gamma_{11} = 1$; doch ist g_{11} in (14) aus dem eben angegebenen Grunde von Eins verschieden[1]).

Der Koeffizient g_{44}, der in unserem Fall gleich ca ist, ist nach (12) proportional der Differenz der Lichtgeschwindigkeiten in beiden Richtungen, wie im Fall (L_2'). Die allgemeinen Formeln sind in Ziffer 24 angegeben.

22. Wenn wir nun

$$a > \frac{1}{c} \tag{15}$$

voraussetzen, so bekommen wir das einfachste Beispiel eines „uneigentlichen RZ.-Koordinatensystems mit Bezugsmolluske". Eine solche existiert ja in unserem Falle, da sie identisch mit der Bezugsmolluske des relativ ruhenden Galilei-Systems G ist; nur sind die Koordinatenchronoskope in L_2^0 so „ungeschickt" gegenseitig eingestellt, daß man zu ganz merkwürdigen Resultaten kommen würde, wenn man die Angaben dieser Chronoskope als „Zeit" in diesem Bezugssystem deuten wollte.

---

[1]) Für $\Delta t = 0$ erhalten wir aus (L_2^0) $\Delta X = \Delta x$, $\Delta T = -a\,\Delta x$, also $s^2 = \Delta X^2 - c^2\,\Delta T^2 = (1 - c^2a^2)\,\Delta x^2$ und daraus $g_{11} = 1 - c^2a^2$.

Einer gewissen Geschwindigkeit in G würde dann eine unendliche „Geschwindigkeit" in L_2^0 entsprechen und — was vielleicht noch schwerer vorstellbar ist — manchen Geschwindigkeiten in G würden entgegengesetzte „Geschwindigkeiten" in L_2^0 entsprechen, obwohl die beiden Bezugssysteme G und L_2^0 gegeneinander ruhen! Insbesondere würden die „Geschwindigkeiten" beider von einem Punkte sich ausbreitenden Lichtsignale positiv ausfallen. Man darf jedoch nicht sagen, daß beide Signale sich in derselben Richtung in L_2^0 fortpflanzen — da sie ja in dem mitbewegten System G auseinanderlaufen —, sondern eher, daß eines von ihnen sich „in die Vergangenheit hin" bewegt. Das merkwürdige Vorzeichen seiner „Geschwindigkeit" rührt nicht von der Umkehrung des dx im Zähler her, sondern des dt im Nenner. Das wird vielleicht noch einleuchtender, wenn man sich ein Chronometer vorstellt, das sich in G mit einer größeren Geschwindigkeit als $1/a$ in der negativen X-Richtung bewegt. Obwohl alle Koordinatenchronoskope in L_2^0 „vorwärtsgehen", erscheint doch der Lauf dieses Chronometers, an den L_2^0-Chronoskopen beurteilt, rückgängig!

23. Betrachten wir jetzt wieder, wie in Ziffer 16, den entsprechenden $(3+1)$-dimensionalen Teil eines „uneigentlichen RZ.-Koordinatensystems", diesmal aber „mit Bezugsmolluske", und wiederholen das dort beschriebene Gedankenexperiment. Diesmal werden die zur „Zeit" t von einem Punkte P ausgesandten Lichtsignale zur „Zeit" $t + \Delta t$ ein zweischaliges Hyperboloid (mit einem Brennpunkt in P) bilden[1]). Das Ellipsoid von Ziff. 16 könnte hier zu einem Hyperboloid werden, da die „Lichtgeschwindigkeit" in gewissen Richtungen unendlich groß ist. Es sei auch darauf hingewiesen, daß nur eine Schale des Hyperboloids (die dem Punkte P näherliegende) späteren, die andere aber früheren Ereignissen als der Lichtblitz in P entspricht. Um alle Lichtsignale, welche zur „Zeit" t von P auslaufen, zu berücksichtigen, müßte man noch einen „Zeitpunkt" mit einem kleineren t berücksichtigen. Die beiden Hyperboloide zusammen würden einer sich nach P zusammenziehenden und einer von P auseinanderlaufenden Wellenfront entsprechen.

Die Schwierigkeiten in der Beschreibung der „Fortpflanzung" des Lichtes in L_2^0 für $ac > 1$ hängen offenbar damit zusammen, daß der t-Koordinate die „Haupteigenschaft" der Zeit abgeht, der zufolge von zwei kausal zusammenhängenden Ereignissen der Wirkung stets ein größerer Wert dieser Koordinate als der Ursache entspricht.

---

[1]) Es ist interessant, sich die Sachlage im $(2+1)$-dimensionalen Minkowskischen Diagramm vorzustellen oder im $(1+1)$-dimensionalen Fall in rechtwinkligen X, T- oder besser noch in rechtwinkligen x, t-Koordinaten zu zeichnen.

24. Wir wollen noch einige Worte über die allgemeine (L_2)-Transformation hinzufügen, da von hier aus nur ein Schritt zum allgemeinen (3 + 1)-dimensionalen Fall führt. Wir wollen uns die Sachlage jetzt so vorstellen, daß ein beliebiges lineares eigentliches RZ.-Koordinatensystem L_2 in unserem Linienlande gegeben ist, von welchem wir mittels linearer Transformationen vom Typus (L_2) zu ∞^1 Galilei-Systemen übergehen können. Von diesen sind zwei besonders einfach mit L_2 verknüpft, und zwar 1. das „mitbewegte Galilei-System" oder „Eigensystem des Systems L_2" — wir wollen es G^0 nennen —, das wir durch Nullsetzung von w in (L_2) erhalten, und 2. das „synchrone Galilei-System" — G' —, das wir ebenso durch Nullsetzung von a erhalten. Die Werte der drei übrigbleibenden Koeffizienten in (L_2) sind dann mit den drei g_{ik}-Koeffizienten in L_2 eindeutig verknüpft. Wir geben nur die Formeln an, die als direkte Verallgemeinerungen der bereits besprochenen zu erkennen sind; nach Ersetzung der x-Achse durch die x_a-Achse behalten sie auch im allgemeinen Fall (Ziffer 26) ihre Gültigkeit.

Für das Quadrat des Intervalls erhalten wir

$$s^2 = (\Delta X)^2 - c^2 (\Delta T)^2 = g_{11} (\Delta x)^2 + 2 g_{41} \Delta x \cdot \Delta ct + g_{44} (\Delta ct)^2 \quad (16)$$

mit

$$g_{11} = A^2 - B^2 (ca)^2, \quad g_{41} = -A^2 \frac{w}{c} + B^2 ca, \quad -g_{44} = B^2 - A^2 \frac{w^2}{c^2}.$$

Daraus berechnen wir für $a = 0$

$$w = \frac{c_+ - c_-}{2} \quad (17)$$

und für $w = 0$

$$a = \frac{c_- - c_+}{2 c_- c_+} = \frac{v_- - v_+}{2 v_- v_+} = \frac{1}{c} \frac{g_{41}}{-g_{44}}, \quad (18)$$

wo v_+ und v_- ein Paar „dynamisch äquivalenter" Geschwindigkeiten nach Ziffer 20 bedeuten.

Indem wir in (16) $s = 0$ setzen und durch $(\Delta t)^2$ dividieren, erhalten wir eine quadratische Gleichung für die Lichtgeschwindigkeit in L_2. In einem eigentlichen RZ.-Koordinatensystem haben die beiden Wurzeln dieser Gleichung entgegengesetzte Vorzeichen; wir setzen sie gleich c_+ und $-c_-$. Die positiven Größen c_+ und c_- bezeichnen dann die skalaren Lichtgeschwindigkeiten in beiden Richtungen der x-Achse. Wir erhalten

$$g_{41} = g_{44} c \frac{c_+ - c_-}{2 c_+ c_-} = g_{44} c \frac{v_+ - v_-}{2 v_+ v_-} = g_{11} \frac{c_- - c_+}{2 c}. \quad (19)$$

III.

25. Nach diesen elementaren Erörterungen können wir jetzt kurzerhand den allgemeinen $(3+1)$-dimensionalen Fall erledigen. Die Gleichungen (L) übermitteln den Übergang vom Galileischen Ausgangssystem G zu dem linearen System L. Damit für diesen eine Bezugsmolluske existieren könne, müssen die in L ruhenden Punkte Geschwindigkeiten in G haben, die kleiner als c sind. Wir erhalten also unmittelbar aus (L) die „Bedingung der Bezugsmolluske“:

$$A_{14}^2 + A_{24}^2 + A_{34}^2 < A_{44}^2 \tag{20}$$

oder durch Einsetzen in den Ausdruck für s^2

$$g_{44} < 0. \tag{21}$$

Damit aber L ein eigentliches RZ.-Koordinatensystem sei, müssen noch seine Chronoskope entsprechend „gegenseitig eingestellt“ werden (*) und zwar derart, daß kein Punkt, der sich mit Unterlicht- oder Lichtgeschwindigkeit in G bewegt, die L-Chronoskope bei konstantem t passieren könne. Aus $\Delta t = 0$ muß also

$$\left(\frac{\Delta X}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Y}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Z}{\Delta T}\right)^2 < c^2 \tag{22}$$

folgen, was nichts anderes besagt, als daß die Form s^2 für $\Delta t = 0$ positiv definit sein muß. Die Bedingungen dafür sind bekanntlich

$$g_{11} > 0, \quad \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{vmatrix} > 0, \quad |g_{\alpha\beta}| > 0. \tag{23}$$

Die Ungleichungen (21) und (23) zusammen drücken also die Bedingung dafür aus, daß die L-Koordinaten eigentliche RZ.-Koordinaten sind, gleichzeitig bürgen sie auch dafür, daß s^2 eine nicht-ausgeartete quadratische Differentialform vom Trägheitsindex 3 ist. Bekanntlich ist die allgemeine Bedingung dafür, unabhängig von der Art des zugrunde gelegten Koordinatensystems, daß in der Reihe

$$1, \; g_{11}, \; \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{vmatrix}, \; |g_{\alpha\beta}|, \; |g_{ik}| \tag{24}$$

nur ein Vorzeichenwechsel stattfindet. Es ist leicht einzusehen, daß aus (21) und (23) $|g_{ik}| < 0$ folgt, aber nicht umgekehrt, denn bei vier raumartigen Achsen z. B. (uneigentlichen RZ.-Koordinaten ohne Bezugsmolluske) sind die ersten vier Größen in (24) positiv, also muß der Vorzeichenwechsel an letzter Stelle erfolgen, doch ist dann $g_{44} > 1$.

26. Nehmen wir jetzt also an, daß L ein eigentliches lineares RZ.-Koordinatensystem ist, ohne — wie in Ziffer 24 — darauf zu achten (vgl.

Ziffer 24), wie es entstanden ist. Um die physikalische Bedeutung der g_{ik}-Koeffizienten in diesem Koordinatensystem kurz zu rekapitulieren, schreiben wir den Ausdruck für s^2 in den folgenden Formen auf, die durch elementare algebraische Umformungen auseinander hervorgehen. Dabei unterscheiden wir zwischen ko- und kontravarianten Tensorkomponenten und machen von der Einsteinschen Summationsregel Gebrauch (α, β von 1 bis 3, i, k von 1 bis 4):

$$s^2 = g_{ik}\, x^i\, x^k = g_{\alpha\beta}\, x^\alpha\, x^\beta + 2\, g_{4\alpha}\, x^\alpha\, (c\,t) + g_{44}\, (c\,t)^2, \tag{25}$$

$$= \gamma_{\alpha\beta}\, x^\alpha\, x^\beta + g_{44}\, c^2\, (t - a_\alpha\, x^\alpha)^2 = \sigma^2 + g_{44}\, c^2\, (t - a_\alpha\, x^\alpha)^2, \tag{25^0}$$

$$= g_{\alpha\beta}\, (x^\alpha - w^\alpha\, t)\, (x^\beta - w^\beta\, t) + \left(g_{44} - g_{\alpha\beta}\, \frac{w^\alpha\, w^\beta}{c^2}\right) (c\,t)^2, \tag{25^1}$$

wo

$$\gamma_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - g_{44}\, c^2\, a_\alpha\, a_\beta, \tag{26}$$

$$a_\alpha = \frac{1}{c}\, \frac{g_{4\alpha}}{-\, g_{44}}, \tag{27}$$

$$w^\alpha = -\, c\, g^{\alpha\beta}\, g_{4\beta}. \tag{28}$$

Die Gleichungen (25^0) und (25^1) deuten an, mittels welcher linearen Koordinatentransformationen man von L zu einem „mitbewegten Galilei-System" G^0 und zu einem „synchronen Galilei-System" G' (vgl. Ziffer 24) übergehen kann[1]).

Nun können wir die Gedankenexperimente, welche zur Messung der einzelnen g_{ik}-Koeffizienten führen, wie folgt zusammenfassen. Wir stellen zuerst in L ruhend ein Chronometer auf; die an diesem Chronometer abgelesene Zeitdauer (in sec) eines Schlages des Koordinatenchronoskops ($\Delta t = 1$) gibt uns die $\sqrt{-\, g_{44}}$ an (vgl. Ziffer 12, 17 und 21). Dann messen wir die Lichtgeschwindigkeiten in den sechs Richtungen der positiven und negativen Achsen und erhalten daraus die Komponenten des „Asymmetrievektors" mittels der Formel (vgl. Ziffer 20 und 24):

$$a_\alpha = \frac{c_{\alpha -} - c_{\alpha +}}{2\, c_{\alpha -}\, c_{\alpha +}}. \tag{29}$$

Statt dessen können wir auch drei „dynamische Experimente" ausführen (Ziffer 20 und 24) und die Formel

$$a_\alpha = \frac{v_{\alpha -} - v_{\alpha +}}{2\, v_{\alpha -}\, v_{\alpha +}} \tag{30}$$

gebrauchen.

[1]) Es ist einleuchtend, daß diese beiden Systeme bis auf eine orthogonale Raumtransformation bestimmt sind.

Aus g_{44} und a_α erhalten wir die $g_{4\alpha}$-Koeffizienten nach der Formel [vgl. (26) und Ziffer 21 und 24]

$$g_{4\alpha} = -g_{44}\, c a_\alpha. \tag{31}$$

Sodann messen wir mittels ruhender Maßstäbe nach bekannter geometrischer Art die $\gamma_{\alpha\beta}$-Koeffizienten der räumlichen Fundamentalform σ^2 und erhalten daraus die $g_{\alpha\beta}$-Koeffizienten nach der Formel [vgl. (26) sowie Ziffer 21 und 24]

$$g_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta} + g_{44}\, c^2\, a_\alpha\, a_\beta. \tag{32}$$

Wir können auch die $g_{\alpha\beta}$-Koeffizienten direkt mit Maßstäben messen, dann müssen wir jedoch anstatt ruhender Maßstäbe solche gebrauchen, welche sich mit der Geschwindigkeit w^α in bezug auf L bewegen (vgl. Ziffer 17, letzter Absatz).

27. Es sei mir erlaubt, unsere Überlegungen mit einer Anführung aus Felix Kleins wunderbaren Vorlesungen über die Entwicklung der Mathematik im 19. Jahrhundert[1]) zu schließen. Man kann, wie Klein sagt, „von vornherein das vierdimensionale Denken deduktiv zur Geltung bringen" ohne „die vorliegenden Experimente zu besprechen und ihre ursprünglich dreidimensionale Erfassung allmählich vierdimensional umzudeuten", doch gleich darauf, nach dem Hinweis auf die Analogie mit den Kopernikanischen und den geozentrischen Weltbildern fügt er hinzu: „Freilich bleibt der ein halber Astronom, der sich nur mit der Kopernikanischen Auffassung in abstracto begnügt und sich nicht eingehend bemüht, die Einzelheiten der geozentrischen Beobachtungen von dort aus genau durchzudenken."

[1]) Bd. II, S. 75.

Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung.

VII. Das Boyle-Gebiet bei Helium.

Von **Witold Jacyna** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. April 1935.)

Der Ort von „Amagats Minima" (Boyle-Linie) hat den Charakter einer durch die allgemeine Gleichung

$$e^{-\eta} - p\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t - 1 = 0$$

bestimmbaren „Sprenglinie". Letztere fällt im Amagatschen Diagramm entweder mit der „Basislinie" bei der Temperaturerhöhung oder mit der vp-Achse bei der Temperaturerniedrigung zusammen. Die klassisch aufgefaßte „Boyle-Temperatur" soll bei Helium etwa in den Grenzen von 25 bis 35° K (statt von 18 bis 22° K) angenommen werden. Freilich erscheint in der neuen Theorie der Begriff der Boyle-Temperatur selbst konventionell und kann nur als eine erste Annäherung an die wirklichen Verhältnisse betrachtet werden. Die Schlußfolgerungen sind tabellarisch bzw. graphisch dargestellt.

1. Es stellt die „Boyle-Linie" oder die Linie der „Amagatschen Minima"[1]) den geometrischen Ort der Zustandspunkte („Boyle-Punkte") dar, deren Koordinaten p_b, ψ entweder durch die Gleichung

$$\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t$$

oder auch

$$\left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t = 0 \qquad (1)$$

bestimmbar sind[2]), wobei wir die Volumenarbeit[3]) vp mit Hilfe der thermodynamischen Zustandsgleichung

$$vp = R\psi + ap\,(1 - e^{\eta})\,f(t) \qquad (2)$$

ausdrücken wollen, Wir erhalten also statt (1) zuerst

$$1 - e^{\eta} - p_b\, e^{\eta}\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t = 0$$

und danach, wegen $e^{\eta} \neq 0$,

$$e^{-\eta} - p_b\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t - 1 = 0, \quad \eta = b\,B_t\,B_p\,B_k, \qquad (3)$$

---

[1]) D. Berthelot, Trav. et Mém. d. Bur. int. d. Poids et Mes. **13**, 59, 1907; vgl. auch H. Amagat, Rapport au Congrès de Physique de Paris **1**, 558, 1900. — [2]) Dabei stellt der „kritische Punkt" mit $\left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t = \infty$ einen besonderen Zustand dar. Vgl. dazu die frühere Mitteilung VI. — [3]) Diese Größe wurde von mir früher stets als „Volumenenergie" bezeichnet.

wobei, wie früher[1]), die Basis-, Temperatur- und Niederdruckfunktion bzw. mit Hilfe der Gleichungen

$$B'_p = \frac{p^x - p_q^x}{p_k^x}, \qquad p_q^x = n\,\psi\, e^{-m\psi},$$

$$B_t = \psi + t' + \frac{B}{\psi - \psi_\pi}$$

und

$$B''_p = e^{-\frac{p_\pi}{p}}, \qquad p_\pi = x^4\, p_q$$

dargestellt sind und die beiden kritischen Funktionen B_k und B'_k ebenfalls die früheren Formen

$$B_k = 1 + y\,B'_p - x'\,B'_k$$

und

$$B'_k = \left[\left(\frac{p_k}{p} - 1\right)^2 + \left(\frac{\psi_k}{\psi} - 1\right)^2\right]^{\frac{p_\pi}{p_q}}$$

haben, wo

$$y = \frac{\psi}{\psi_k}\, e^{-\frac{\psi}{\psi_k}}$$

bedeutet und die Druckfunktion

$$B_p = B'_p\, B''_p$$

ist.

Hiermit erhalten wir

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t = b\,B_t\,B''_p\left\{x\,B'_p\left(\frac{y\,p^{x-1}}{p_k^x} + \frac{2x'\,x^3\,p_k\left(\frac{p_k}{p} - 1\right)}{p^2\left[\left(\frac{p_k}{p} - 1\right)^2 + \left(\frac{\psi_k}{\psi} - 1\right)^2\right]^{1-x^4}}\right)\right.$$

$$\left. + B_k\left(\frac{x\,p^{x-1}}{p_k^x} + B'_p\,\frac{p_\pi}{p^2}\right)\right\},$$

wobei das Glied $B'_p\,\frac{p_\pi}{p^2}$ in bezug auf $\frac{x\,p^{x-1}}{p_k^x}$ einen nur unbedeutenden Einfluß auf die Ableitende $\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t$ ausübt[2]). Also erhalten wir mit einer hinreichenden Annäherung statt des vorigen den folgenden Ausdruck

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial p}\right)_t = \frac{2\,x\,b\,B_t\,B''_p}{p}\left\{\frac{1 - x'}{2}\,\frac{p^x}{p_k^x}\right.$$

$$\left. + B'_p\left(y\,\frac{p^x}{p_k^x} + x'\,x^3\,\frac{p_k}{p}\,\frac{\frac{p_k}{p} - 1}{\left(\frac{p_k}{p} - 1\right)^2 + \left(\frac{\psi_k}{\psi} - 1\right)^2}\right)\right\}, \qquad (4)$$

[1]) Vgl. die früheren Mitteilungen V und VI. — [2]) Offenbar unter der Bedingung, daß p_π/p^2 hinreichend klein ist.

weil

$$x = \frac{1}{4} \quad \text{und folglich} \quad 1 - \frac{p_\pi}{p_q} = 1 - x^4 \simeq 1$$

ist. Infolgedessen erhält die Gleichung (1) der Boyle-Linie die folgende Gestalt

$$e^{-\eta} - 2\,x\,b\,B_t\,B_p'' \left\{ \frac{1-x'}{2} \cdot \frac{p_b^x}{p_k^x} + B_p' \left(y \frac{p_b^x}{p_k^x} + x' x^3 \cdot \frac{p_k}{p_b} \cdot \frac{\dfrac{p_k}{p_b} - 1}{\left(\dfrac{p_k}{p_b} - 1\right)^2 + \left(\dfrac{\psi_k}{\psi} - 1\right)^2} \right) \right\} - 1 = 0, \qquad (5)$$

welche nur in der Nähe des kritischen Gebietes in einer so komplizierten Form beibehalten ist und im allgemeinen noch weitere bedeutende Verein-

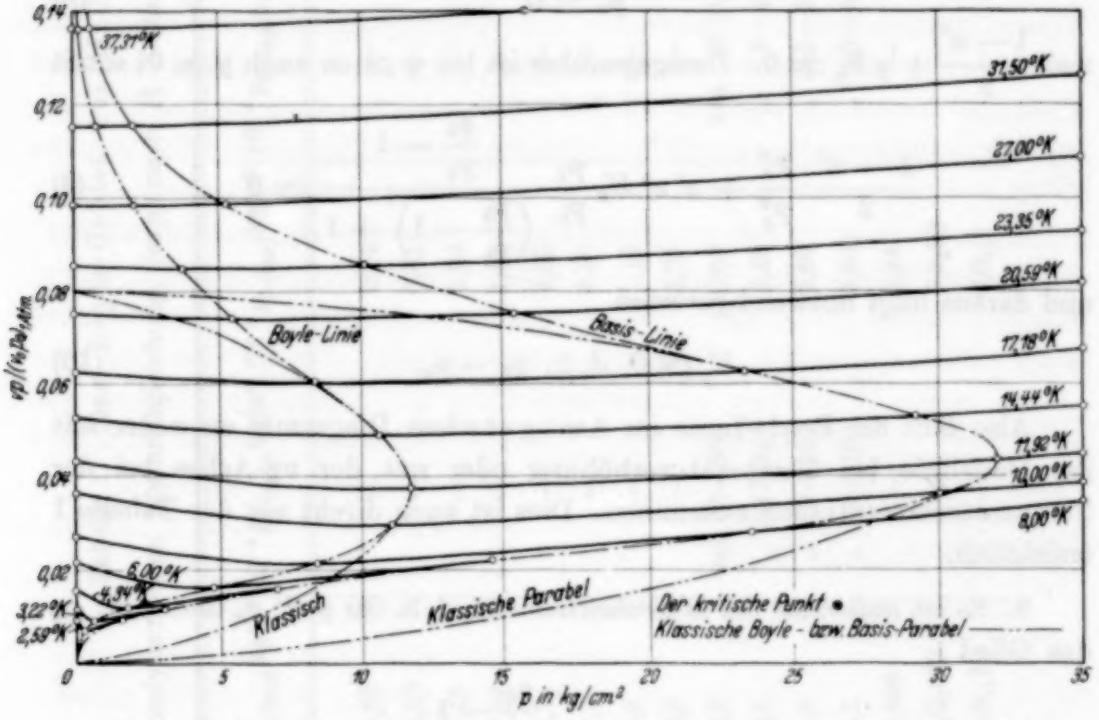


Fig. 1. Boyle-Gebiet im Amagatschen (p, vp)-Diagramm bei Helium auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung (5).

fachungen ohne Einfluß auf die Strenge der Rechnungsresultate gestattet, falls wir berücksichtigen, daß für Helium

$$b = -0{,}0230,\ t' = -32^0\,\text{C},\ B = 1500\ \psi_\pi = 0{,}17^0\,\text{K},$$

$$n = 5{,}42, \qquad m = 0{,}0839,\ 1/x = 4,\ 1/x' = 3{,}6$$

und

$$f(t) = 10\,\psi_0 - t$$

ist.

2. Falls entweder $\varphi \simeq \varphi_\pi$ oder $\varphi \simeq \infty$ ist, wird

$$B_t \simeq \infty, \quad e^{-\eta} \simeq 0, \quad (p_b \leqq p_q!)$$

und hiermit ergibt sich aus (5)[1])

$$\frac{1-x'}{2} \cdot \frac{p_b^x}{p_k^x} + B_p' \left(y \frac{p_b^x}{p_k^x} + x' x^3 \frac{p_k}{p_b} \frac{\frac{p_k}{p_b} - 1}{\left(\frac{p_k}{p_b} - 1\right)^2 + \left(\frac{\varphi_k}{\varphi} - 1\right)^2} \right) \simeq 0. \tag{6}$$

Es ist aber bei $\varphi \simeq \varphi_\pi$

$$\frac{1-x'}{2} \cdot \frac{p_b^x}{p_k^x} + y B_p' \frac{p_b^x}{p_k^x} \simeq 0 \tag{7}$$

und folglich

$$p_b \simeq 0, \tag{8}$$

weil $\frac{1-x'}{2} + y B_p' \neq 0$. Demgegenüber ist bei $\varphi \simeq \infty$ auch $y \simeq 0$; somit

$$\frac{1-x'}{2} \cdot \frac{p_b^x}{p_k^x} + x' x^3 B_p' \frac{p_k}{p_b} \cdot \frac{\frac{p_k}{p_b} - 1}{\left(\frac{p_k}{p_b} - 1\right)^2 + 1} \simeq 0 \tag{9}$$

und daraus folgt notwendigerweise

$$B_p' \simeq 0, \text{ d. h. } p_b \to p_q. \tag{10}$$

Also fällt die Boyle-Linie im Amagatschen Diagramm entweder mit der Basislinie bei Temperaturerhöhung oder mit der vp-Achse bei der Temperaturerniedrigung zusammen. Dies ist auch direkt aus der Tabelle 1 ersichtlich.

3. Es ist *außerhalb des kritischen Gebietes*, d. h. für $p \neq p_k$ und $\varphi \neq \varphi_k$ das Glied

$$x' x^3 \frac{p_k}{p_b} \cdot \frac{\frac{p_k}{p_b} - 1}{\left(\frac{p_k}{p_b} - 1\right)^2 + \left(\frac{\varphi_k}{\varphi} - 1\right)^2}$$

relativ sehr klein, und man erhält deshalb statt (5) die folgende Gleichung der Boyle-Linie

$$e^{-\eta} - 2 x b B_t B_p'' \frac{p_b^x}{p_k^x} \left(\frac{1-x'}{2} + y B_p' \right) - 1 = 0, \tag{11}$$

---

[1]) Weil für die Boyle-Linie stets p_π / p_b^2 hinreichend klein ist.

Tabelle 1. Das Boyle-Gebiet bei Helium.

(ber.) gemäß der thermodynamischen Zustandsgleichung, (exp) nach H. Kamerlingh Onnes und I. D. A. Boks.

ϑ^0 K	$\frac{(vp)_{p=0}}{(v_0 p_0)_{0^0\,C,\,1Atm}}$	$10^{-4}\,p_{q\,(ber)}$ kg/m²	$10^{-4}\,p_{q\,(exp)}$ kg/m²	$10^{-4}\,p_{b\,(ber)}$ kg/m²	$10^{-4}\,p_{b\,(exp)}$ kg/m²	$\frac{(vp)_{min}}{(v_0 p_0)_{0^0\,C,\,1Atm}}$ (ber)	$\frac{(vp)_{min}}{(v_0 p_0)_{0^0\,C,\,1Atm}}$ (exp)
2,59	0,00947	1,62	—	0,24	—	$0{,}0073_1$	—
3,22	$0{,}0117_6$	3,10	—	0,61	—	$0{,}0090_6$	—
3,85	$0{,}0140_9$	5,15	—	1,24	—	$0{,}0102_9$	—
4,34	$0{,}0158_8$	7,07	—	1,83	—	$0{,}0114_0$	—
6,00	$0{,}0219_5$	$14{,}7_5$	—	4,80	—	$0{,}0158_5$	—
8,00	$0{,}0275_4$	23,7	—	8,50	—	$0{,}0206_1$	—
10,00	$0{,}0365_8$	30,2	—	11,10	—	$0{,}0295_9$	—
11,92	$0{,}0436_0$	32,0	—	11,75	—	$0{,}0375_1$	—
14,44	$0{,}0528_2$	29,3	von 28—30	10,60	von 10—11	$0{,}0486_1$	0,0486
17,18	$0{,}0628_5$	23,5	„ 23—24	8,45	„ 8—9	$0{,}0601_4$	$0{,}0601_5$
20,59	$0{,}0753_3$	15,4	„ 15—16	5,66	„ 5,5—6	$0{,}0740_2$	0,0740
23,35	$0{,}0854_6$	10,2	„ 10—$10_{,5}$	3,80	„ 3,5—4	$0{,}0847_5$	0,0848
37,31	$0{,}1365_1$	0,608	—	0,24	—	$0{,}1364_9$	—
89,90	0,3289	$0{,}0_6422$	—	$0{,}0_638$	—	0,3289	—
131,21	0,4800	$0{,}0_{11}2_1$	—	$0{,}0_{11}2$	—	0,4800	—

welche *außerhalb der Parabel*, die das *klassische Boyle-Gebiet umfaßt* (vgl. Fig. 1), am einfachsten ausfällt, weil dabei

$$y \simeq 0$$

und folglich

$$e^{-\eta} - x(1-x')\, b\, B_t\, B_p'' \frac{p_b^x}{p_k^x} - 1 = 0 \qquad (12)$$

ist[1]).

Die auf Grund der Gleichungen (5), (11) und (12) berechneten $(p_b)_{ber}$-Werte sind in der Tabelle 1 mit einigen experimentell von Kamerlingh Onnes, Boks u. a. bei den Temperaturen 14,44, 17,18, 20,59 und 23,35° K ($\psi_0 = 273{,}22^0$ K) gefundenen $(p_b)_{exp}$-Daten zusammengestellt.

4. Schließlich haben wir im (p, vp)-Diagramm (Fig. 1) auch die klassische Boyle- bzw. Basis-Parabel gemäß der van der Waals-Berthelotschen Theorie mit der klassischen „Boyle-Temperatur" etwa 22° K und der relativen Volumenarbeit $vp/(v_0 p_0)_{0^0,\,1\,Atm} = 0{,}08$ bezeichnet. Es ist aber auf Grund der Fig. 1 ersichtlich, daß sogar bei einer strengeren Ausführung der klassischen Boyle-Linie für die „Boyle-Temperatur" der größere Wert etwa $\psi_B = 25^0$ K wird, während vom Standpunkt der neueren Untersuchungen aus, d. h. mit Rücksicht auf die „Spreng-" bzw. „aperiodische" Form der Basis- bzw. Boyle-Linie diese Temperatur noch etwas höher, nämlich zwischen 25 und 35° K angenommen werden soll. Letzteres ist auch selbstverständlich, sobald man berücksichtigt, daß der Übergang von der Leidener Skale mit $\psi_0 = 273{,}10^0$ K zu der mit $\psi_0 = 273{,}22^0$ K die Änderung der extrapolierten $(vp)_{p=0}$-Werte, keineswegs aber der bei $p > 0$ experimentell bestimmten (vp)-Werte der Volumenarbeit verursacht.

Leningrad, April 1935.

---

[1]) Es ist oberhalb des klassischen Boyle-Gebietes auch $B_p'' \simeq 1$.

Zur Sichtbarmachung stehender Schall- und Ultraschallwellen in Gasen.

Von **O. Brandt** und **H. Freund** in Köln.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Mai 1935.)

Es wird eine neue Demonstrationsanordnung zur Sichtbarmachung der stehenden Wellen in Kundtschen Röhren mitgeteilt, die sich auch besonders für Frequenzen des Ultraschallgebietes eignet. Die Methode soll auch für Meßzwecke ausgebaut werden.

Die Verfasser[1]) wiesen kürzlich auf die Brauchbarkeit der auf Dvorak[2]) zurückgehenden Methode der Sichtbarmachung der stehenden akustischen Wellen in Kundtschen Röhren mittels einer dünnen auf den Rohrboden eingebrachten Flüssigkeitsschicht hin, die sich besonders gut zu Demonstrationszwecken eignet, wenn eine konstante Schallquelle hoher Frequenz und Energie zur Verfügung steht (z. B. Magnetostriktionsschallgeber). Es soll im folgenden noch kurz auf eine wesentliche Verbesserung der Methode hingewiesen werden, die mit einfachen Mitteln gelingt. Es ist klar, daß die an den Schwingungsbäuchen konvex gekrümmte Flüssigkeitsoberfläche nach Art einer Zylinderlinse wirkt. Durch das Zusammenwirken der verschiedenen in regelmäßigen Abständen wiederkehrenden Erhebungen der Flüssigkeitsoberfläche entsteht in einer Ebene ein System paralleler heller Streifen, wenn das Rohr von oben beleuchtet wird.

Fig. 1. Streifenbild einer stehenden Welle in Luft.

Als Lichtquelle diente zu Demonstrationszwecken eine Glühlampe mit geradem Faden, die in einer Höhe von 1 bis 2 m über dem Schallrohr angebracht war. Der senkrecht zum Schallrohr stehende Faden wurde dann als sehr feiner helleuchtender Strich auf einem in der Bildebene angebrachten Schirme abgebildet. Es ergibt sich so ein auch für kurze Wellen weithin sichtbares Streifenbild (Fig. 1), so daß die üblichen Demonstrationen sehr wirksam werden (Abstimmen durch Verschieben des Reflektors, Wellenlänge in Luft, Leuchtgas, Wasserstoff usw.).

Die Methode läßt sich auch zur Messung verwenden. Wegen der sehr großen Schärfe der Streifen (Fig. 1) dürfte es gelingen, die Meßgenauigkeit auch im Ultraschallgebiet weiter zu steigern. Die optische Anordnung

[1]) O. Brandt u. H. Freund, ZS. f. Phys. **92**, 385, 1934. — [2]) V. Dvorak, Pogg. Ann. **153**, 102, 1874.

und Meßmethodik ist dabei analog der von Hiedemann[1]) und seinen Mitarbeitern benutzten Methode zur Sichtbarmachung von Kompressionsstellen in flüssigen und festen Körpern, die von Ultraschallwellen durchsetzt werden.

Die von uns zuerst angegebene Methode zur Sichtbarmachung der akustischen Wellenlängen durch Niederschlagsbilder von Schwebestoffen[2]) wurde inzwischen von Pearson[3]) unabhängig von uns zur Messung benutzt. Er erhielt bei seinen Messungen einen völlig abnormalen Verlauf der Schalldispersionskurve, der den bisherigen Ergebnissen widerspricht, die mit dem Ultraschallinterferometer gewonnen wurden, und gibt dabei seiner Methode ein größeres Gewicht als der Interferometermethode, da sie unmittelbarer sei. Eine der Fehlerquellen der Pearsonschen Arbeit ist die Undefiniertheit der Reinheit des Gases infolge des Vorhandenseins der Schwebestoffe [Tabakrauch][4]).

Die neue Methode ist ebenso unmittelbar wie die von Pearson angewandte, man kann aber bei ihr durch Anwendung geeigneter Mittel (Verwendung von Flüssigkeiten mit verschwindendem Dampfdruck) die genannte Fehlerquelle vermeiden. Bei weiterer Verbesserung der Meßgenauigkeit scheint es daher möglich, mittels dieser Methode einen einwandfreien Vergleich mit den Interferometermessungen durchzuführen.

Köln, Physikalisches Institut der Universität, im Mai 1935.

---

[1]) Ch. Bachem, E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Nature **133**, 176, 1934; ZS. f. Phys. **87**, 734, 1934; **88**, 395, 1934; Ch. Bachem u. E. Hiedemann, ebenda **89**, 502, 1934; **91**, 418, 1934; **94**, 68, 1935; E. Hiedemann u. N. Seifen, ebenda **91**, 413, 1934; E. Hiedemann, H. R. Asbach u. K. H. Hoesch, ebenda **90**, 322, 1934; Naturwissensch. **22**, 465, 1934. — [2]) O. Brandt u. H. Freund, l. c.; ZS. f. Phys. **94**, 348, 1935. — [3]) E. B. Pearson, Proc. Phys. Soc. London **47**, 149, 1935. — [4]) Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Privatdozent Dr. Hiedemann ist möglicherweise der dadurch bewirkte Fehler der Grund für den merkwürdigen Verlauf der Pearsonschen Dispersionskurve, da bei einer geringen Vergrößerung der von Pearson angegebenen Fehlergrenze die gefundene Dispersion innerhalb der Fehlergrenzen fallen würde.

Anwendung der Koinzidenzmethode auf die Untersuchung von Kernprozessen.

Von **H. J. v. Baeyer** in Heidelberg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1935.)

Mittels der Koinzidenzmethode wird die gleichzeitige Emission von β- und γ-Strahlen des Ra (B + C), dann von Protonen und γ-Strahlen bei der künstlichen Umwandlung von Bor durch α-Strahlen, untersucht. Die Ergebnisse lassen prinzipielle Schlüsse zu auf den Ablauf von Kernprozessen. Weitere Möglichkeiten der Methode werden erwähnt[1]).

1. Ziel der Untersuchung. Unsere heutigen Kenntnisse vom Bau der Atomkerne stützen sich in der Hauptsache auf die Natur, die Häufigkeit und die Energie der von ihnen ausgesandten Strahlungen. Eine andere Frage ist die nach der zeitlichen Ordnung der Einzelemissionen. Hier ist man bisher über eine Bestätigung der Gesetze der Statistik nicht wesentlich hinausgekommen. Insbesondere ist die Frage der Gleichzeitigkeit zweier (gleich- oder verschiedenartiger) Strahlen, welche von derselben Substanz ausgehen, nur in einzelnen, ziemlich trivialen Fällen geprüft worden [Kinoshita, Kikuchi und Hagimoto[2]) stellten mittels der Nebelkammer die gleichzeitige Aussendung zweier β-Teilchen, nämlich eines Kern- und eines Hüllenelektrons beim Ra (B + C) fest]. Für derartige Untersuchungen bietet sich die Koinzidenzmethode dar, wie sie von Bothe und Geiger[3]) auf den Compton-Effekt, von Bothe und Kolhörster[4]) auf die Ultrastrahlung angewandt wurde. Die folgende Untersuchung, die einen ersten Vorstoß in dieser Richtung darstellt, soll zeigen, daß auf diesem Wege grundsätzliche Fortschritte zu erzielen sind.

Als erstes Beispiel wurde die Gleichzeitigkeit der β- und γ-Emission beim gewöhnlichen radioaktiven Zerfall des Ra (B + C) gewählt. Es ergibt sich dabei eine Möglichkeit, zu entscheiden, welche Anteile der beiden inhomogenen Strahlungen miteinander gekoppelt sind. Im übrigen sollten aber diese Versuche im wesentlichen der Erprobung der Methode dienen.

Die weiteren Versuche betreffen die künstliche Umwandlung des Bors durch α-Strahlen. Hier sollte entschieden werden, ob die γ-Strahlen gleichzeitig mit den Protonen entstehen, und gegebenenfalls, mit welcher Energie-

---

[1]) Methode und Hauptergebnisse wurden bereits kurz mitgeteilt: W. Bothe u. H. J. v. Baeyer, Göttinger Nachr. (II) (N. F.) **1**, 195, 1935. — [2]) S. Kinoshita, S. Kikuchi u. Y. Hagimoto, Jap. Journ. of Phys. **4**, 49, 1926; S. Kikuchi, ebenda **4**, 143, 1927. — [3]) W. Bothe u. H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925. — [4]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ebenda **56**, 751, 1929.

gruppe der Protonen sie gekoppelt sind. Die Klärung derartiger Fragen ist unerläßlich für die sichere Aufstellung der Energiebilanz bei künstlichen Umwandlungen.

2. *Allgemeine Methode.* Zur Registrierung von Teilchen und γ-Strahlen kommt in erster Linie die Zählung mittels elektrischer Zähler in Betracht. Die Richtungen, in denen beide Strahlenarten die Quelle verlassen, sind nicht voneinander abhängig; sie sind nach Zufall verteilt. Falls daher bei einer Koinzidenzanordnung Teilchen nur einer bestimmten Richtung und Quanten nur einer bestimmten anderen Richtung gezählt werden könnten, etwa mit zwei kleinen Zählrohren in größerem Abstand von der Strahlenquelle, so wären praktisch keine Koinzidenzen zu erwarten, da die Wahrscheinlichkeit, daß das zu einem Teilchen der bestimmten Richtung gehörende Quant ebenfalls genau in die ihm vorgeschriebene Richtung fällt, verschwindend klein ist. Ideal wäre eine Anordnung, bei der sowohl Teilchen, als auch Quanten gleichmäßig über den ganzen Raumwinkel 4π registriert werden könnten. Da aber eine vollkommene Kugelsymmetrie nicht erreichbar ist, so muß der günstigste Weg, der möglich ist, gewählt werden. Exakt drückt sich die Wahrscheinlichkeit p_k, daß ein Prozeß angezeigt wird, bei dem gleichzeitig ein Teilchen und ein γ-Strahl entsteht, durch folgende Formel aus:

$$p_k = p_t \cdot p_\gamma \frac{\Omega_t}{4\pi} \cdot \frac{\Omega_\gamma}{4\pi}, \tag{1}$$

wo p_t die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein den Teilchenzähler treffendes Teilchen, und p_γ, daß ein den γ-Zähler treffendes Quant gezählt wird. Ω_t, Ω_γ sind die für die Zählung ausgenutzten Raumwinkel. p_t ist, abgesehen von Absorption von Teilchen vor dem Eintritt in das Zählvolumen, nahe gleich 1. p_γ ist dagegen nur wenige Promille, denn dies ist die Wahrscheinlichkeit, daß in der dünnen Oberflächenschicht der Zählerwand, aus welcher die ausgelösten Elektronen noch in das Zählerinnere gelangen können, ein auftreffendes γ-Quant absorbiert wird (genaueres vgl. Ziff. 6). Aus Formel (1) kann man ersehen, daß die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung einer sicher vorhandenen Koinzidenz, *bezogen auf ein gezähltes Teilchen*, d. h. der Ausdruck

$$p'_k = \frac{p_k}{p_t \frac{\Omega_t}{4\pi}} = p_\gamma \cdot \frac{\Omega_\gamma}{4\pi} \tag{2}$$

unabhängig ist von der Wahrscheinlichkeit p_t, daß ein Teilchen gezählt wird. Es ist für diesen Ausdruck daher bedeutungslos, wenn einige Teilchen

der Beobachtung entgehen, sofern nicht dabei eine Auslese einzelner Teilchengruppen, z. B. durch Filterung, eintritt (vgl. Ziff. 6). Das Hauptaugenmerk ist auf eine günstige Ausbeute an gezählten Quanten, d. h. auf einen möglichst großen Raumwinkel der γ-Strahlzählung zu richten. Aus diesen Überlegungen wurde folgende Anordnung gewählt.

Das Präparat, das zugleich mit irgendeiner Teilchenart (Elektronen, α-Teilchen, Protonen) eine γ-Strahlung emittiert, befindet sich im Innern eines möglichst engen, sehr dünnwandigen Röhrchens, das selbst Innenelektrode eines Geiger-Müllerschen Zählrohres ist. Die Korpuskularstrahlung durchquert das Röhrchen, bringt das Zählrohr zum Ansprechen und wird in der Außenwand des Zählers absorbiert. Für die wesentlich durchdringendere γ-Strahlung bildet die Außenwand kein Hindernis. Daher sind um dieses „Teilchenzählrohr" herum eine Reihe (in unserem Falle acht) weiterer Zählrohre so angeordnet, daß sie das innere zylindrisch umgeben (Fig. 1a); diese „Kranz"zählrohre, welche die γ-Strahlen anzeigen, sind parallelgeschaltet, so daß ein Stromstoß in einem von ihnen als Stoß des ganzen Kranzes erscheint. Auf diese Weise wird Ω_γ nahezu gleich 4π. Die Ausschläge des inneren Zählrohres einerseits und die des Kranzes andererseits werden einer Koinzidenzschaltung zugeleitet, die gestattet, nur die Stöße auszusondern, die auf beiden Seiten zu gleicher Zeit auftreten.

3. Versuchsanordnung. Der äußere Zählrohrkranz, der während der ganzen Untersuchung derselbe blieb, bestand aus acht Messingröhrchen

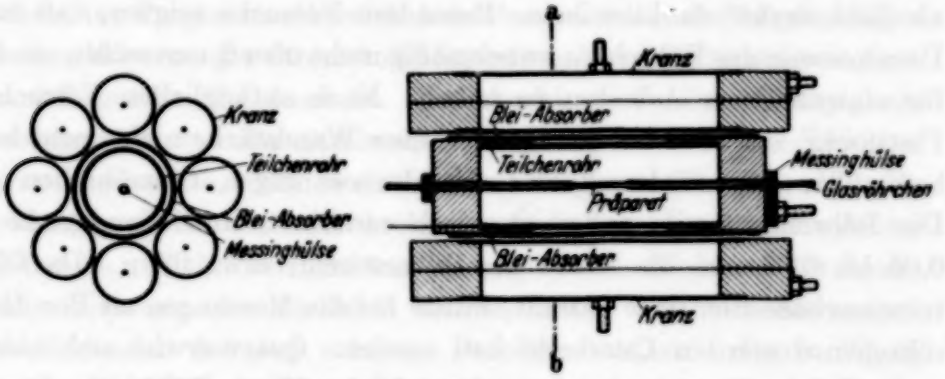


Fig. 1a. Schnitt a—b. Zählrohranordnung. Fig. 1b. Seitenriß.

von 50 mm wirksamer Länge, 12 mm lichter Weite, und 1 mm Wandstärke. Die Rohre waren wegen der unvermeidlichen Verschiedenheit ihrer einzelnen Arbeitsspannungen durch dünnes Paraffinpapier gegeneinander isoliert und so mittels Paraffin vergossen, daß sie frei ohne weitere Stütze hielten (Fig. 1a). Sie ließen in ihrer Mitte eine zylindrische Öffnung von 23 mm

Weite frei. Auf Grund dieser Daten kann man den für die γ-Strahlung ausgenutzten Raumwinkel Ω_γ berechnen für den Fall, daß sich ein annähernd punktförmiges Präparat im Mittelpunkt des zylindrischen Hohlraumes befindet. Es ergibt sich

$$\Omega_\gamma = 0{,}70 \cdot 4\pi.$$

Die Innenelektroden der einzelnen Rohre waren parallel geschaltet und über einen Widerstand von $2 \cdot 10^9$ Ohm zur Erde abgeleitet. Die negative Hochspannung, die von einer Stabilisatoranlage nach Medicus[1]) geliefert wurde, lag über eine kleine Ausgleichsbatterie, die den Spannungsausgleich der einzelnen Rohre besorgte, an den Zählrohrwandungen. Der ganze Kranz wurde gemeinsam ausgepumpt, mit trockener Luft von 70 mm Hg Druck gefüllt, und jedes Rohr für sich abgeschmolzen. Eine kommunizierende Verbindung aller Röhrchen erwies sich als unpraktisch, da bei gelegentlichem Versagen von einem auch in die andere Luft eingelassen werden mußte. Der Kranz arbeitete im „Auslösebereich" bei etwa 1100 Volt im horizontalen Teil der Charakteristik.

Das innere Teilchenzählrohr, das so in die Öffnung des Kranzes paßte, daß dazwischen noch zur völligen Absorption der Teilchenstrahlung zylindrische Absorber geschaltet werden konnten (Fig. 1), war seinem jeweiligen Zweck entsprechend verschieden gebaut. Die Hauptaufgabe bei seiner Konstruktion war, als Innenelektrode ein Röhrchen zu finden, das genügend dünnwandig, dabei luftdicht, an der Oberfläche leitend war und bei alledem als Zähl„draht" funktionierte. Besondere Versuche zeigten, daß man den Durchmesser des Röhrchens zweckmäßig nicht über 2 mm wählt, um Gewähr für einwandfreies Arbeiten zu haben. Nach anfänglichen Versuchen mit Platinrohr, das aber bei genügend kleiner Wandstärke nicht mehr luftdicht herstellbar ist, wurden Zähler mit dünnwandigen Glasröhrchen gebaut. Die Röhrchen waren außen chemisch versilbert, ihre Wandstärke betrug 0,06 bis 0,07 mm, die Dicke der Silberschicht etwa 0,2 μ. Da Glas zertrümmerbare Elemente enthält, wurde für die Messungen an Bor das Glasröhrchen durch ein Quarzröhrchen ersetzt. Quarz erwies sich hierbei als wesentlich geeigneter zum Ausziehen gleichmäßiger Röhrchen. Die Wandstärke konnte hier bis zu 0,03 mm verringert werden, ohne daß dabei die Gleichmäßigkeit des äußeren Durchmessers litt, an die höchste Anforderungen gestellt werden mußten. Die wirksame Länge der Röhrchen wurde durch Messinghülsen an beiden Enden verkürzt (Fig. 1 b), einmal, um den Zählraum auf das unbedingt notwendige Minimum verkleinern zu können, dann, um

[1]) G. Medicus, ZS. f. techn. Phys. **14**, 304, 1933.

das wirksame elektrische Feld von den Hartgummikappen an den Enden des Zählrohres, die Störeffekte verursachen könnten, fernzuhalten, und schließlich, um mit kürzeren Kapillaren auszukommen. Die Rohre waren mit trockener Luft von 75 mm Hg Druck gefüllt. Ihre Arbeitsspannung, die von einer zweiten Stabilisatoranlage geliefert wurde, lag für Elektronenzählung bei 2200 Volt, für Protonenzählung 50 Volt darunter.

In einem besonders gebauten Zählrohr, dessen Innenelektrode (Fig. 2) der Form der mit Hülsen versehenen Glas- bzw. Quarzkapillare genau entsprach, aber aus einem Stück Messing gedreht war, wurde die Wirkungsweise eines solchen Zählers näher untersucht. In der Außenwand dieses Zählrohres (Fig. 2) waren in der Längsrichtung mehrere mit Glimmer bedeckte Fenster angebracht, um an verschiedenen Stellen des Zählraumes Teilchen einschießen zu können. Der Zähler wurde, wie bei den späteren Borversuchen, im Proportionalbereich betrieben, d. h. in dem Spannungsbereich, in dem der erzeugte Stromstoß proportional zu der Primärionisation des hindurchfliegenden Teilchens ist. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Ausschlagsgröße von der Stelle und Richtung, in der ein α-Teilchen den Zählraum passierte. Ein α-strahlendes Präparat [Ra (D + E + F) aus abgeklungenen Emanationsröhrchen] wurde an die verschiedenen Fenster gebracht und die mittlere Ausschlagsgröße im Elektrometer beobachtet. Die Richtung der Strahlen konnte durch zwei hintereinanderliegende Lochblenden definiert werden. Das Ergebnis ist direkt in Fig. 2 eingezeichnet. Die Höhe der Kurve bedeutet die an der betreffenden Stelle ermittelte Ausschlagsgröße. Man sieht, daß die Teilchen nur in einem verhältnismäßig kleinen Bezirk um die Mitte der Innenelektrode herum deutlich angezeigt werden. Die Richtung, in der sie diese mittlere Zone durchqueren, spielt keine Rolle; Teilchen, die schräg zur Achse verlaufen, verursachen denselben Stoß wie die senkrecht auf die Mitte zukommenden. Das Ergebnis zeigt, daß die Anbringung von Schutzelektroden das zählende Volumen sehr stark verkleinert, wesentlich mehr noch als man aus der geometrischen

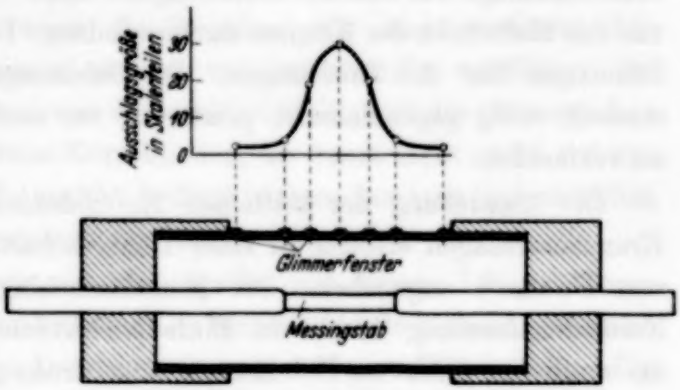


Fig. 2. Versuchszählrohr zur Bestimmung des wirksamen Zählvolumens.

Zähldrahtlänge berechnet. Für uns genügt die Feststellung, daß die Zählfunktion prinzipiell durch Schutzelektroden nicht gestört wird. Auch im β-strahlempfindlichen Auslösebereich arbeitete dieser Zähler einwandfrei. Hier sind alle Ausschläge, sofern der Zähler überhaupt anspricht, gleich groß. Es wurde nur festgestellt, daß auch β-Teilchen aus den äußersten Fenstern nicht mehr registriert wurden.

Zwischen Teilchenrohr und Kranz mußte zur Verhütung von gegenseitiger Influenzierung ein statischer Schutz gebracht werden. Die ganze Zählrohranlage war mit einem allseitigen Panzer von 10 cm Eisen umkleidet, um den Nulleffekt des Kranzes zu vermindern. Der Panzer hatte nur kleine Öffnungen für die Zuleitungen. Die Zuleitungen zum Verstärker waren statisch völlig gegeneinander geschützt, um auch hier Influenzwirkungen zu vermeiden.

Die Aussiebung der zeitlichen Koinzidenzen von Teilchenrohr- und Kranzausschlägen erfolgte in einer Röhrenschaltung mit Addierwerk, wie von Bothe[1]) angegeben. Die Einzelausschläge konnten während der Koinzidenzmessung durch ein Einfadenelektrometer kontrolliert werden, das wahlweise direkt an Teilchenrohr oder Kranz geschaltet wurde. Bei den Borversuchen, wo das Teilchenrohr im Proportionalbereich arbeitete, waren die Teilchenausschläge so klein, daß sie erst durch einen Zweiröhrenwiderstandsverstärker vorverstärkt werden mußten, bevor sie der Koinzidenzschaltung zugeführt wurden.

4. Versuch 1. Ra (B + C) *in einer Glaskapillare.* Zur Registrierung der β- und γ-Strahlen von Ra (B + C) mußten sowohl der Kranz als auch das Teilchenrohr im β-empfindlichen Spannungsbereich (Auslösebereich) arbeiten. Dabei war zu berücksichtigen, daß beide Zähler auch auf Ultrastrahlteilchen ansprechen, welche so Koinzidenzen hervorrufen können. Vor den eigentlichen Messungen mußte daher jeweils für das nachher benutzte Teilchenrohr die Zahl der Ultrastrahlkoinzidenzen gesondert, ohne ein Präparat, bestimmt und von der Zahl der im Hauptversuch gezählten Koinzidenzen in Abzug gebracht werden.

Ferner mußten die zufälligen Koinzidenzen berücksichtigt werden, welche bei nicht zu großer Häufigkeit der Formel gehorchen sollten:

$$Z = 2 N_1 N_2 \tau, \tag{3}$$

wo N_1, N_2 die Einzelausschläge von Teilchenrohr und Kranz und Z die zufälligen Koinzidenzen pro Zeiteinheit bedeuten. Durch Auseinanderlegen

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **59**, 1, 1930.

der Zählrohre ergab sich hieraus als kritisches Zeitintervall τ unserer Anordnung 1,5 bis $2 \cdot 10^{-3}$ sec.

Mit dem auf diese Weise bestimmten Wert τ wäre es grundsätzlich möglich gewesen, bei den Hauptversuchen die zufälligen Koinzidenzen nach Gleichung (3) zu berechnen. Dieses Verfahren schien uns aber zu indirekt und daher nicht zuverlässig genug. Es wurde deshalb wie bei Becker und Bothe[1]) so verfahren, daß bei getrenntem Teilchenrohr und Kranz durch zusätzliche γ-Bestrahlung im Kranz dieselbe Stoßhäufigkeit hergestellt wurde, wie beim Hauptversuch (im Teilchenrohr war dies von vornherein der Fall, wenn die Strahlenquelle darin verblieb). Die dann gezählten Koinzidenzen stellen unmittelbar die zufälligen des Hauptversuchs dar, man war von der exakten Gültigkeit der theoretischen Formel (3) unabhängig. Kleine Korrektionen, die durch nicht exakt richtige Wahl der zusätzlichen γ-Intensität bedingt waren, konnten unbedenklich nach der Formel (3) vorgenommen werden.

Als Teilchenrohr diente ein Messingrohr von 50 mm Länge, 16 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke. Die Innenelektrode bestand aus einem Glasröhrchen von 0,75 mm Durchmesser und 0,07 mm Wandstärke. Die durch Messinghülsen verkürzte wirksame Länge des versiberten Röhrchens war 11 mm. Zunächst wurde ohne ein Präparat die Zahl der Ultrastrahlkoinzidenzen bestimmt. Im Kranz wurden 38 Stöße pro Minute, im Teilchenrohr etwa 2 pro Minute gezählt. Bei der experimentell gefundenen Trennzeit von 1,5 bis $2 \cdot 10^{-3}$ sec konnte daher die Zahl der zufälligen Koinzidenzen vernachlässigt werden. Die durch Ultrastrahlen hervorgerufenen Koinzidenzen, welche über eine Zeit von 240 Minuten gezählt wurden, hatten eine Häufigkeit von $0{,}700 \pm 0{,}054$ pro Minute. Dies steht in befriedigendem Einklang mit der bekannten Intensität der Ultrastrahlung.

Das Präparat, das hierauf in das Innenröhrchen des Teilchenzählers gebracht wurde, bestand aus einer kurzen, dünnwandigen Glaskapillare, gefüllt mit höchst verdünnter Ra Em. Hierzu wurden von einer längeren, mit hoch verdünnter Emanation gefüllten Glaskapillare, deren Wandstärke 0,07 mm betrug, kleine Stückchen von etwa 2 mm Länge abgeschmolzen und als Präparate benutzt. Die Gesamtstrahlung der Ra Em und ihrer kurzlebigen Folgeprodukte, die einige Stunden nach der Füllung miteinander im Gleichgewicht stehen, hatte somit eine Schichtdicke von 0,14 mm Glas zu durchdringen, um in das Zählerinnere zu gelangen. Dabei werden die α-Strahlen der Ra Em, des Ra A und Ra (C + C') völlig ab-

[1]) H. Becker u. W. Bothe, ZS. f. Phys. **76**, 421, 1932.

sorbiert. Die β-Strahlung des Ra B und Ra C dagegen gelangt bis auf ihre weichsten Anteile zur Zählung. Die Länge der Kapillare und damit die Präparatstärke wurde so bemessen, daß etwa 200 bis 300 Teilchen pro Minute gezählt wurden. Hiernach war die Präparatstärke von der Größenordnung 10^{-7} Millicurie.

Eine Messung verlief wie folgt: Das Teilchenrohr, in dessen Innenelektrode sich das Präparat befand, wurde in den Kranz gebracht. Zuerst wurden je 5 Minuten die Einzelstöße gezählt, darauf etwa 30 Minuten Koinzidenzen, dann wieder Einzelstöße usf. etwa 2 bis 3 Stunden lang. Dieser ersten Periode folgte eine zweite, gleiche, mit dem Unterschied, daß das Teilchenrohr zur Ermittlung der zufälligen Koinzidenzen außerhalb des Kranzes und des 10 cm dicken Eisenpanzers befestigt war. Wie schon erwähnt, sorgte ein schwaches Ra-Präparat für den Ausgleich der nun fehlenden γ-Strahlung. Auf diese zweite Periode folgte wieder eine wie die erste usf. Die Gesamtzahl der Perioden pro Messung betrug vier bis sechs.

Das Ergebnis des ersten Versuchs, der aus vier Messungen bestand, ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Vor der Erläuterung der Tabelle muß noch ein wichtiger Umstand Erwähnung finden: In einer ersten, mehr orientierenden Messung, ohne Absorber zwischen Teilchenrohr und Kranz, wurden $4{,}3 \pm 0{,}47$ Koinzidenzen auf 1000 β-Teilchen gezählt. Es war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die härtesten β-Teilchen des Ra C, nachdem sie das Teilchenrohr durchquert und einen Stromstoß verursacht hatten, noch genügend Energie besaßen, um in einzelnen Fällen selbst noch die Zählerwandungen zu durchdringen und daher praktisch gleichzeitig auch den Kranz zum Ansprechen zu bringen. Jeder solche Fall würde als Koinzidenz gezählt. Um dies nachzuprüfen, wurde zwischen Teilchenrohr und Kranz ein zylindrischer Bleiabsorber von anfänglich 0,5 mm Dicke gebracht (Fig. 1). Tatsächlich nahm die Zahl der Koinzidenzen ab auf den ersten in Tabelle 1, Spalte 8 verzeichneten Wert. Wurde die Absorberdicke noch weiter gesteigert auf 1 mm und 1,5 mm Blei, so blieb die Zahl der Koinzidenzen ungeändert. In Tabelle 1 sind in der ersten Spalte die jeweiligen Absorberdicken angegeben. Die erste und zweite Messung mit 0,5 und 1 mm Bleiabsorption konnten unbedenklich zu den übrigen gerechnet werden, da es sicher ist, daß schon bei 0,5 mm Blei alle Elektronen absorbiert werden. Die zweite Spalte der Tabelle 1 enthält die Zahl der Ultrastrahlkoinzidenzen. In Spalte 3 sind die zufälligen Koinzidenzen, in Spalte 4 die Summe aller Koinzidenzarten, die gezählt wurden, wenn das Teilchenrohr im Kranz war, angegeben. In Spalte 5 sind von den Werten der Spalte 4 die der

Spalte 2 und 3 abgezogen. Die so verbleibenden Zahlen geben die gesuchten γ-Strahlkoinzidenzen an. In Spalte 6 und 7 sind die Einzelimpulse von Kranz und Teilchenrohr angegeben. Die Anzahl der gezählten Quanten ergibt sich (nicht sehr genau) aus Spalte 6 nach Abzug des Nulleffektes. Die Angaben der Spalte 7 enthalten bereits eine nicht sehr wesentliche Korrektion. Bei der Zählung der Einzelimpulse muß nämlich schon das beschränkte Auflösungsvermögen des mechanischen Addierwerkes in Betracht gezogen werden, welches in bekannter Weise bestimmt wurde[1]). Bei der Messung der kleineren Stoßzahl im Kranz und erst recht der noch viel kleineren Koinzidenzanzahl spielt dieser Umstand keine Rolle. Die letzte Spalte 8 endlich enthält die Werte der Spalte 5 bezogen auf 1000 β-Teilchen, das ist 1000 p_k' in der Bezeichnung von Ziff. 2. Die unterste Zahl der 8. Spalte ist das gewichtete Mittel aus den darüberstehenden Zahlen, somit das Endergebnis des ersten Versuchs. Es besagt, daß auf 1000 β-Teilchen $1{,}39 \pm 0{,}27$ Koinzidenzen mit γ-Strahlen zu beobachten sind. Eine Diskussion dieses Wertes soll erst im Zusammenhang mit dem Ergebnis des zweiten Versuchs unternommen werden.

5. Versuch 2. Ra (B + C) *im Teilchenrohr.* In einem zweiten Versuch wurde zur völligen Vermeidung von Filterung der β-Strahlen das Teilchenrohr selbst mit Emanation gefüllt. So kam auch der weichste Anteil der β-Strahlung zur Messung. Allerdings mußte berücksichtigt werden, daß dabei nicht nur β-Teilchen, sondern auch α-Teilchen und Rückstoßstrahlen gezählt werden. Die beiden letzteren verursachen aber sicher keine Koinzidenzen, da die α-strahlenden Ra Em, Ra A und Ra (C + C′) keine oder nur sehr schwache γ-Strahlung aufweisen.

Das Teilchenrohr bestand aus einem Messingrohr von 50 mm Länge, 16 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke. Als Innenelektrode diente ein normaler, dünner, oxydierter Nickeldraht. Vor der Füllung mit Emanation wurde die Anzahl der Ultrastrahlkoinzidenzen für dieses Rohr gemessen. Darauf wurde eine kleine mit Emanation gefüllte Glaskapillare, deren Aktivität in dem Teilchenrohr des ersten Versuchs bestimmt worden war, in einem Gummischlauchansatz des Zählers zerquetscht, so daß die Emanation in das Zählerinnere überdiffundierte. Die Messung begann nach Eintritt des radioaktiven Gleichgewichts. Zwischen Teilchenrohr und Kranz war wieder ein Bleiabsorber von 1,5 mm Dicke. In einer weiteren Messung, Nr. 3 der Tabelle 2, wurde ein kleineres, ebenfalls mit Emanation gefülltes Zählrohr benutzt, um die Dicke des Bleimantels auf 2 mm erhöhen zu

[1]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 307, 1930.

Tabelle 1. Versuch 1.

	1	2	3	4	5	6		7	8
	Absorber mm Pb	U Ultrastrahl-koinzidenzen pro Min.	Z Zufällige Koinzidenzen pro Min.	$U+Z+\gamma$ Koinzidenzen pro Min. (Teilchenrohr im Kranz)	γ γ-Strahl-koinzidenzen pro Min.	Kranz-Ausschläge pro Min.		Teilchenrohr-ausschläge = β-Teilchen pro Min.	γ-Strahl-koinzidenzen auf 1000 β-Teilchen
						Nulleffekt	Nulleffekt + γ-Strahlen		
1	0,5	$0{,}700 \pm 0{,}054$	$0{,}77 \pm 0{,}068$	$1{,}85 \pm 0{,}180$	$0{,}38 \pm 0{,}200$	$38{,}0 \pm 0{,}4$	$44{,}0 \pm 1$	250 ± 8	$1{,}52 \pm 0{,}80$
2	1,0	$0{,}700 \pm 0{,}054$	$0{,}80 \pm 0{,}057$	$1{,}85 \pm 0{,}130$	$0{,}35 \pm 0{,}152$	$38{,}0 \pm 0{,}4$	$44{,}0 \pm 1$	240 ± 2	$1{,}46 \pm 0{,}63$
3	1,5	$0{,}700 \pm 0{,}054$	$0{,}88 \pm 0{,}058$	$1{,}88 \pm 0{,}140$	$0{,}30 \pm 0{,}161$	$38{,}0 \pm 0{,}4$	$45{,}0 \pm 1$	316 ± 5	$0{,}95 \pm 0{,}51$
4	1,5	$0{,}700 \pm 0{,}054$	$0{,}61 \pm 0{,}049$	$1{,}70 \pm 0{,}075$	$0{,}39 \pm 0{,}105$	$38{,}0 \pm 0{,}4$	$44{,}0 \pm 1$	244 ± 4	$1{,}60 \pm 0{,}43$
								gewichtetes Mittel	$1{,}39 \pm 0{,}27$

Tabelle 2. Versuch 2.

	1	2	3	4	5	6		7	8	9
	Absorber mm Pb	U Ultrastrahl-koinzidenzen pro Min.	Z Zufällige Koinzidenzen pro Min.	$U+Z+\gamma$ Koinzidenzen pro Min. (Teilchenrohr im Kranz)	γ γ-Strahl-koinzidenzen pro Min.	Kranz-Ausschläge pro Min.		Teilchenrohr-ausschläge pro Min.	γ-Strahl-koinzidenzen auf 1000 Teilchen-rohrausschläge	γ-Strahl-koinzidenzen auf 1000 β-Teilchen
						Nulleffekt	Nulleffekt + γ-Strahl.			
1	1,5	$0{,}730 \pm 0{,}055$	$1{,}27 \pm 0{,}138$	$3{,}20 \pm 0{,}206$	$1{,}20 \pm 0{,}254$	$38{,}0 \pm 0{,}5$	$44{,}0 \pm 2$	496 ± 10	$2{,}42 \pm 0{,}513$	$5{,}65 \pm 1{,}19$
2	1,5	$0{,}730 \pm 0{,}055$	$1{,}06 \pm 0{,}076$	$2{,}22 \pm 0{,}109$	$0{,}43 \pm 0{,}144$	$38{,}0 \pm 0{,}5$	$42{,}0 \pm 2$	392 ± 5	$1{,}10 \pm 0{,}368$	$2{,}56 \pm 0{,}86$
3	2,0	$0{,}515 \pm 0{,}056$	$0{,}62 \pm 0{,}064$	$1{,}68 \pm 0{,}114$	$0{,}55 \pm 0{,}143$	$38{,}0 \pm 0{,}5$	$40{,}0 \pm 2$	342 ± 5	$1{,}60 \pm 0{,}418$	$3{,}73 \pm 0{,}98$
								gewichtetes Mittel	$1{,}57 \pm 0{,}24$	$3{,}66 \pm 0{,}56$

können. Es zeigte sich aber kein Einfluß auf die Anzahl der Koinzidenzen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse dieses zweiten Versuchs zusammengestellt. Die Anordnung ist dieselbe wie bei Tabelle 1. Die 8. Spalte enthält, wie auch in Tabelle 1 die β-γ-Strahlkoinzidenzen nach allen Abzügen, bezogen auf 1000 Teilchenrohrausschläge. Im ersten Versuch waren Teilchenrohrausschläge gleichbedeutend mit β-Strahlen. Im zweiten Versuch dagegen wurden, wie schon erwähnt, auch α-Strahlen und Rückstoßatome mitregistriert. Um hier auf die Anzahl der β-Teilchen zu schließen, muß erst der Umrechnungsfaktor bekannt sein. Man kann ihn durch folgende Überlegung finden:

Die α-Strahlen der Ra Em werden vollständig gezählt, da die Emanation als Gas gleichmäßig im ganzen Zählervolumen verteilt ist.

Die α-Strahlen des Ra A, das mit den weiteren Folgeprodukten als aktiver Niederschlag an den Zählerwänden sitzt, werden unmittelbar nur zur Hälfte gezählt, da eine Hälfte nach außen in die Wand emittiert wird. Dafür werden aber die Rückstoßteilchen dieser nicht registrierten Hälfte gezählt, so daß insgesamt doch alle α-Teilchen zur Wirkung gelangen.

Die β-Teilchen des Ra B werden aus demselben Grunde wie vorher nur halb gezählt. Da sie praktisch keine Rückstoßstrahlen erzeugen, geht die eine Hälfte verloren.

Die β-Teilchen des Ra C werden praktisch wegen der kurzen Lebensdauer des Ra C′ zugleich mit den α-Teilchen des Ra C′ gezählt. Die β-Teilchen gelangen wieder nur halb zur Wirkung, die α-Teilchen jedoch wieder wegen ihrer Rückstoßstrahlen alle. Man könnte hier einwenden, daß die Ra C′-Kerne durch den Rückstoß bei ihrer Entstehung so tief in das Wandmaterial eingehämmert wurden, daß sie beim eigenen α-Zerfall nicht wieder hinausgelangen. Aus Untersuchungen von Kolhörster[1]) am analogen Fall des ThC muß man aber schließen, daß dies nicht der Fall ist. Auf Grund dieser Überlegung wird dann für Ra (C + C′) *ein* Strahl gezählt. In Tabelle 3 sind die obigen Betrachtungen zusammengestellt. Die Summenbildung über Spalte 3 und 4 gibt an, daß unter 3,5 : 1,5 = 2,33 Teilchen nur eines ist, das für unsere Koinzidenzzählung in Betracht kommt. Mit diesem Faktor sind in Tabelle 2, Spalte 9 die Zahlen der Spalte 8 multipliziert. Spalte 9 wird also mit den Ergebnissen des ersten Versuchs vergleichbar. Das gewichtete Mittel gibt an, daß auf 1000 β-Teilchen jetzt 3,66 $\pm$ 0,56 Koinzidenzen zu beobachten sind.

---

[1]) W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **2**, 257, 1920.

Tabelle 3. Übersicht über die Strahlungen der Em-Füllung.

1	2	3	4
Element	Strahlenart	Teilchen pro Zerfallsakt	Koinzidierende γ-Strahlen
Ra-Em	α + Rückstoßteilchen	1	0
Ra A	α + Rückstoßteilchen	1	0
Ra B	$\beta + \gamma$	$^1/_2$	$^1/_2$
Ra C	$\beta + \gamma$	1	1
Ra C′	α + Rückstoßteilchen		
Summe		3,5	1,5

6. Diskussion der Ra (B + C)-*Messungen.* Bevor wir in die Diskussion der Emanationsversuche eintreten, werde noch auf einen Punkt näher eingegangen, der auch bei der Bewertung der zuletzt ausgeführten Umrechnung eine Rolle spielt. Es handelt sich darum, wie es sich für die Koinzidenzzählung auswirkt, wenn bei einem Zerfallsakt nicht nur je ein Teilchen und ein γ-Strahl emittiert werden, sondern zwei oder mehrere. Weiter oben lag z. B. der Fall vor, daß bei Ra (C + C′) in manchen Fällen sowohl ein β-Teilchen als auch gleichzeitig ein α-Teilchen oder Rückstoßstrahl den Zähler durchquerten. Es ist klar, daß es für die Teilchenzählung gleichgültig ist, ob ein oder mehrere Teilchen zu gleicher Zeit auftreten, denn die Wahrscheinlichkeit, daß ein vorhandenes Teilchen vom Zähler wirklich angezeigt wird, ist praktisch schon gleich 1. Mehrere gleichzeitige Teilchen werden daher vom Zählrohr als ein einziger Stoß registriert. Anders aber bei der Zählung von γ-Quanten, wo die Wahrscheinlichkeit, daß ein den Zähler durchquerendes Quant gezählt wird, kleiner als 1% ist. Hier erhöht ein gleichzeitiges Auftreten von mehreren Quanten sicher die Registrierwahrscheinlichkeit des betreffenden Zerfallsaktes. Denn die Wahrscheinlichkeiten der Zählung jedes einzelnen Quants summieren sich hier einfach, solange die Quantenzahl nicht zu groß ist. Exakt drückt sich die gesamte Registrierwahrscheinlichkeit, die wieder mit p_γ bezeichnet werden möge, in folgender Formel aus:

$$p_\gamma = 1 - (1 - p_1)(1 - p_2) \ldots (1 - p_n), \qquad (4)$$

wo $p_1, p_2, \ldots p_n$ die Ansprechwahrscheinlichkeiten des Zählers für die einzelnen Quanten und n die Anzahl der gleichzeitig emittierten Quanten bedeuten. Wären die $p_1, p_2, \ldots p_n = 1$, wie es für Teilchenstrahlen gilt, so würde die Gesamtwahrscheinlichkeit p_γ der Registrierung des Prozesses $= 1$. Sind dagegen die $p_1, p_2, \ldots p_n$ klein, wie bei γ-Quanten, so wird $p_\gamma = p_1 + p_2 + \cdots p_n$ für nicht zu große n. Das so allgemein definierte

p_γ ist in Gleichung (2) einzusetzen. Der für die γ-Strahlen ausgenutzte Raumwinkel Ω_γ ergibt sich aus den geometrischen Bedingungen zu $0{,}7 \cdot 4\pi$ (Ziff. 3). Ferner wurde beobachtet $p_k' = 1{,}39 \cdot 10^{-3}$ für den Versuch 1 und $p_k' = 3{,}66 \cdot 10^{-3}$ für den Versuch 2. Damit folgt

$$p_\gamma = 2{,}0 \cdot 10^{-3} \text{ für Versuch 1,}$$
$$p_\gamma = 5{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ für Versuch 2.}$$

Diese Zahlen stellen naturgemäß Mittelwerte über das ganze Spektrum dar.

Zu einer theoretischen Abschätzung von p_γ gelangt man auf folgendem Wege. Bezeichnet $\overline{R_\beta}$ die mittlere Reichweite der durch die γ-Strahlen ausgelösten Elektronen, μ_γ den Absorptionskoeffizienten der γ-Strahlen im Messing der Zählrohrwandung, so ist p_γ nichts anderes als die Wahrscheinlichkeit, daß ein γ-Quant in einer Oberflächenschicht der Dicke $\overline{R_\beta}$ absorbiert wird, also

$$p_\gamma = \overline{R_\beta} \cdot \mu_\gamma, \tag{5}$$

falls durchschnittlich ein Quant ausgesandt wird. Führt man den Absorptionskoeffizienten der Elektronen ein:

$$\mu_\beta = \frac{1}{\overline{R_\beta}}, \qquad \text{so wird} \quad p_\gamma = \frac{\mu_\gamma}{\mu_\beta} = \frac{0{,}38}{160}$$

nach direkten Zählermessungen für RaCγ-Strahlung in Kupfer, welche Kovarik[1]) ausgeführt hat. Dies ergibt $p_\gamma = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$, in sehr zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem auf völlig anderem Wege gewonnenen Ergebnis unseres Versuchs 1. Die Übereinstimmung wird sogar noch besser, wenn man berücksichtigt, daß bei uns β-Teilchen mitgezählt wurden, welche sicher nicht von γ-Strahlung begleitet sind, nämlich die durch innere Absorption der γ-Strahlen in der Elektronenhülle des Ursprungsatoms entstehenden Elektronen. Diese Elektronen, welche das dem kontinuierlichen Primärspektrum der β-Strahlen überlagerte Linienspektrum darstellen, machen nach Gurney[2]) mindestens 7% der gesamten β-Strahlung aus. Weiter wird p_γ noch dadurch etwas gegen den obigen theoretischen Wert herabgesetzt, daß ein kleiner Teil der ausgelösten Elektronen nach rückwärts gerichtet ist, also nicht in den Zähler eintreten kann.

Auffällig ist dagegen der wesentlich höhere Wert von p_γ, welchen der Versuch 2 lieferte. Ist auch die Umrechnung von der gesamten Teilchenzahl

[1]) Siehe K. W. F. Kohlrausch, Handb. d. exper. Phys. Bd. 15, S. 28. — [2]) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 540, 1925.

auf die β-Teilchenzahl, durch welche dieser hohe Wert entstand, im einzelnen etwas unsicher, so läßt sich doch auf keine Weise ein wesentlich kleineres p_γ herausrechnen. Der Grund für den Unterschied muß darin gesucht werden, daß bei Versuch 2 auch die weichsten Anteile der β-Strahlung zur Wirkung kamen, welche bei Versuch 1 in dem umgebenden Glasröhrchen stecken blieben. Man muß schließen, daß diese weichen Anteile häufiger koinzidieren als die härteren. Dies ist in der Tat mit den allgemeinen Vorstellungen über den β-Zerfall verträglich. Denn eine der Teilchenemission folgende Anregung des Kerns muß immer auf Kosten der kinetischen Energie des Teilchens gehen. Je weicher, energieärmer aber das β-Teilchen ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Kern einen Teil seiner Zerfallsenergie in Form von γ-Strahlung abgegeben hat. Die schnellsten Teilchen haben daher wohl die maximal mögliche Energie erhalten, sind mit keiner weiteren Strahlung gekoppelt und können daher auch keine Koinzidenzen verursachen. Speziell mit der β-Zerfallstheorie von Ellis und Mott[1]) ist unser Resultat qualitativ im Einklang.

Es kommen noch zwei Umstände hinzu, welche im Sinne unseres experimentellen Ergebnisses wirken. Erstens wird für die härteren γ-Strahlen, welche mit den weichen β-Strahlen gekoppelt sind, die Ansprechwahrscheinlichkeit p_γ an sich schon nach Gleichung (5) größer, wie in Ziff. 11 näher auseinandergesetzt wird. Zweitens ist es bei der verwickelten Struktur des γ-Spektrums von Ra (B + C) sicher, daß der Übergang des Kerns aus einem Anregungszustand in den Grundzustand häufig kaskadenartig in mehreren Stufen vor sich geht, wo bei jeder Stufe ein Quant emittiert wird. Das hätte zur Folge, daß gleichzeitig mit einem β-Teilchen mehrere Quanten auftreten, und daß dadurch die Wahrscheinlichkeit der Registrierung eines koinzidierenden Quants gemäß Gleichung (4) erhöht wird. Dies wird wiederum besonders dann eintreten, wenn viel γ-Energie zur Verfügung steht, d. h. bei einem energiearmen β-Strahl.

Alle diese Einflüsse sind heute noch nicht quantitativ erfaßbar. Wir wollen uns also mit dem qualitativen Resultat begnügen, daß Koinzidenzen zwischen β-Teilchen und γ-Strahlen mit der beschriebenen Apparatur in der zu erwartenden Größenordnung beobachtet werden können, und daß darüber hinaus die energieärmeren β-Strahlen häufiger mit γ-Strahlung gekoppelt sind als die energiereicheren.

7. Ziel und allgemeine Anlage der Borversuche. Bothe und Becker[2]) konnten zeigen, daß bei der künstlichen Umwandlung einiger leichter

[1]) C. D. Ellis u. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 502, 1933. — [2]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930.

Elemente, darunter des Bors, neben der normalerweise auftretenden Protonenstrahlung eine zusätzliche γ-Strahlung zu beobachten ist. Weiter weisen gerade die Protonen dieser Elemente eine Gruppenstruktur ihrer Reichweite auf. Eine Deutung des Ursprungs der γ-Strahlung auf Grund eines Zusammenhanges mit der Protonenreichweite konnte schon damals auf folgende Art gegeben werden: Das die Umwandlung hervorrufende α-Teilchen wird in dem Kern eingefangen, die freiwerdende Energie wird an ein Proton übertragen, das entweder mit der ganzen Energie, also großer Reichweite den Kern verläßt, oder aber die verfügbare Gesamtenergie nur zum Teil erhält, während der andere Teil zu einer Kernanregung verbraucht wird. In diesem Fall besitzt das Proton eine kürzere Reichweite, ist dafür aber gekoppelt mit γ-Strahlung, die der Kern bei seinem Übergang in den Grundzustand unmeßbar kurz nach der Protonenemission abgibt. Diese Deutung erhielt eine Stütze in der Beobachtung[1]) am Bor, daß die Energie der γ-Strahlung gerade der Energiedifferenz zweier Protonengruppen entspricht, und daß die relative Ausbeute an γ-Quanten, bezogen auf die zertrümmernden Po-α-Strahlen, mit der Ausbeute an Protonen der kürzeren Gruppe einigermaßen übereinstimmt. Dennoch fehlte es an einem unmittelbaren Beweis dieser Vorstellung. Eine Prüfung der Frage erschien um so dringender nötig, als in anderen Fällen, z. B. beim Aluminium, sich experimentelle Widersprüche mit dieser Auffassung ergaben und sich außerdem herausstellte, daß die in Frage stehenden γ-Strahlen stets gemeinsam mit Neutronen auftreten, so daß sehr wohl die Möglichkeit bestand, daß die Kernanregung mit den Protonen nichts zu tun hatte und die Übereinstimmung beim Bor zufällig war.

Durch direkten Nachweis der zeitlichen Koinzidenz von Protonen einer langsameren Gruppe und γ-Strahlen die obige Annahme bei Bor zu prüfen, war das erste Ziel der Untersuchung. Darüber hinaus sollte festgestellt werden, ob die längste bisher bekannte Protonengruppe des Bors dem Grundzustand des umgewandelten Kerns zuzuordnen ist, oder ob noch eine weitere Gruppe zu erwarten ist.

Bor sendet unter dem Einfluß von Po-α-Strahlen drei verschiedene Reichweitengruppen von Protonen aus[2]). Die erste, nach Pollard aus zwei Teilgruppen bestehende Gruppe von maximal 18,5 cm Reichweite ist noch nicht völlig geklärt, sie wird leicht durch „natürliche" Protonen aus wasser-

---

[1]) H. Becker u. W. Bothe, ZS. f. Phys. **76**, 421, 1932. — [2]) W. Bothe, ebenda **63**, 381, 1930; F. Heidenreich, ebenda **86**. 675, 1933; E. Pollard, Phys. Rev. **45**, 555, 1934.

stoffhaltigen Verunreinigungen des Bors oder Poloniums überdeckt. So bleiben für unsere Untersuchung nur zwei Gruppen, die eine bis zu 33 cm, die andere bis zu 75 cm Reichweite. Von einer Million α-Teilchen werden 6,5 Protonen der kürzeren Gruppe und 0,17 Protonen der längeren Gruppe ausgelöst.

Als Teilchenrohr diente ein Messingrohr von 50 mm Länge, 17 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke. Die Innenelektrode bestand aus einem versilberten Quarzröhrchen von 1,87 mm Durchmesser und einer Wandstärke von 12 cm Luftäquivalent. Die wirksame Länge der Innenelektrode betrug 33 mm. Das Zählrohr arbeitete zur Protonenzählung im β-unempfindlichen Proportionalbereich. Dies hat neben der Verringerung des Nulleffektes den Vorteil, daß keine Ultrastrahlen mehr registriert werden, so daß die gesonderte Bestimmung der Ultrastrahlkoinzidenzen fortfällt.

Als einzige Änderung der Apparatur mußte zur Vorverstärkung der sehr kleinen Protonenausschläge ein weiterer Zweiröhrenverstärker zwischen Teilchenrohr und Koinzidenzanordnung geschaltet werden. Ein wesentlicher Einfluß auf das Auflösungsvermögen war nicht festzustellen. Der Ableitwiderstand am Teilchenrohr wurde auf $5 \cdot 10^8$ Ohm erniedrigt.

8. Versuch 3. Borprotonen der 33 cm*-Gruppe.* Als Präparat diente ein Silberstift von 0,6 mm Durchmesser, dessen eines Ende etwa 10 mm weit mit Polonium von etwa 0,07 Millicurie beschlagen war. Wurde dieses Präparat, vorläufig noch ohne Bor, in die Innenelektrode des Teilchenrohres gebracht, so zeigten sich zwölf Ausschläge pro Minute. Dies waren natürliche H-Teilchen aus dem Po, die eine Maximalreichweite von rund 16 cm Luft besitzen, und daher zum Teil durch die Quarzwand von 12 cm Luft hindurch in das Zählrohrinnere gelangen konnten. Um eine Borschicht von etwa 3 cm Luftäquivalent herzustellen, erwies sich nach mannigfachen Versuchen der einfachste Weg als der beste, nämlich, gereinigtes, amorphes Bor mittels Alkohol direkt auf das Po aufzuschlemmen. Die Schichten waren genügend homogen, ihre Dicke wurde durch Auswägen bestimmt.

Es war anzunehmen, daß die natürlichen Protonen aus Po und aus Borverunreinigungen, welche eine Reichweite von 16 cm haben, wegen der zusätzlichen Borschicht von etwa 3 cm Luftäquivalent praktisch nicht mehr in das Zählerinnere gelangen konnten. Dies wurde bestätigt, indem über das Po, aber noch ohne Bor, ein sehr dünnwandiges Quarzröhrchen von etwa 4 cm Luftäquivalent geschoben wurde. Hierauf ging die frühere Ausschlagszahl von 12 pro Minute auf den Nulleffekt des Teilchenrohres (0,4 pro Minute) zurück. (Leider war weder eine sicher homogene Bor-

schicht von mehr als 3 cm Luftäquivalent, noch ein Quarzröhrchen von weniger als 4 cm Luftäquivalent herstellbar.) Falls mit der Borschicht noch einige natürliche Protonen oder auch Protonen der 18 cm-Gruppe mitgezählt würden, so läge ihr Einfluß weit innerhalb der Versuchsgenauigkeit.

Der letzterwähnte Versuch zeigt auch, daß eine etwaige Auslösung von Protonen aus dem Silizium des Quarzröhrchens die Borversuche nicht gefälscht haben kann. Protonen der längsten Borgruppe mit 75 cm Reichweite waren wegen ihrer viel kleineren Ausbeute nur zu $^1/_{40}$ der 33 cm-Gruppe zu erwarten.

Tabelle 4 enthält die Zusammenfassung des Versuchsergebnisses mit den nötigen Korrektionen. Hiernach sind zweifellos Koinzidenzen vorhanden, und zwar in noch größerer Häufigkeit als bei den Ra Em-Versuchen.

9. Versuch 4. Borprotonen der 75 cm-Gruppe. Es blieb nun noch die längste Gruppe von 75 cm Reichweite zur Untersuchung über. Wegen der viel kleineren Ausbeute dieser Gruppe mußte dazu ein wesentlich stärkeres Po-Präparat (3,6 Millicurie) benutzt werden, um auf etwa dieselbe Protonenanzahl wie bei Versuch 3 zu gelangen. Dies hat den Nachteil, daß die schwer zu beseitigenden, letzten Verunreinigungen des Po mit Ra E, obwohl sie prozentual sehr gering sind, Störungen verursachen können. Zwar sind einzelne β-Teilchen des Ra E unschädlich, da der Teilchenzähler im Proportionalbereich arbeitete, doch können durch statistische Häufung solcher Teilchen Spannungsstöße am Zähldraht entstehen, welche schwer zu unterscheiden sind von den durch Protonen erzeugten. Im vorliegenden Falle war noch besonders ungünstig, daß die Protonen große Energie besaßen und daher besonders schwache Stöße am Zähler ergaben. Dem konnte teilweise dadurch abgeholfen werden, daß durch Quarzabsorber die Protonen der 75 cm-Gruppe stärker abgebremst wurden, als zur völligen Absorption der 33 cm-Gruppe nötig gewesen wäre. Doch durfte hierin nicht zu weit gegangen werden, um nicht zuviel 75 cm-Protonen zu verlieren. Am günstigsten erwies sich eine gesamte Quarzschicht von 30 + 12 cm = 42 cm Luftäquivalent. Damit erreichte man insgesamt 41 gezählte Ausschläge pro Minute im Teilchenrohr. Hiervon entfielen im Mittel 6 auf gehäufte β-Teilchen, wie durch einen Versuch ohne Bor festgestellt wurde. Die Ergebnisse wurden entsprechend korrigiert und sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Bemerkenswert ist die hohe Zahl der Kranzausschläge in Spalte 4. Diese setzt sich zusammen aus der mit der 33 cm-Gruppe gekoppelten

Tabelle 4. Versuch 3. Borprotonen der 33 cm-Gruppe.

1	2	3	4		5	6
			Kranzausschläge pro Min.			
Z Zufällige Koinzidenzen pro Min.	$Z+\gamma$ Koinzidenzen pro Min. (Teilchenrohr im Kranz)	γ γ-Strahlkoinzidenzen pro Min.	Nulleffekt	Nulleffekt + γ-Strahlen	Protonen-Ausschläge pro Min.	γ-Strahlkoinzidenzen auf 1000 Protonen
$0{,}119 \pm 0{,}010$	$0{,}308 \pm 0{,}016$	$0{,}189 \pm 0{,}019$	$40{,}5 \pm 0{,}5$	$43{,}2 \pm 0{,}5$	$45{,}2 \pm 0{,}5$	$4{,}18 \pm 0{,}42$

Tabelle 5. Versuch 4. Borprotonen der 75 cm-Gruppe.

1	2	3	4		5	6
			Kranzausschläge pro Min.			
Z Zufällige Koinzidenzen pro Min.	$Z+\gamma$ Koinzidenzen pro Min. (Teilchenrohr im Kranz)	γ γ-Strahlkoinzidenzen pro Min.	Nulleffekt	Nulleffekt + γ-Strahlen	Protonen-Ausschläge pro Min.	γ-Strahlkoinzidenzen auf 1000 Protonen
$0{,}322 \pm 0{,}010$	$0{,}319 \pm 0{,}010$	$-0{,}003 \pm 0{,}014$	$38{,}5 \pm 0{,}5$	197 ± 1	35,0	$-0{,}08 \pm 0{,}42$

Tabelle 6. Versuch 5. Natürliche Protonen.

	1	2	3	4	5		6	7
					Kranzausschläge pro Min.			
	Po-Präparat Millicurie	Z Zufällige Koinzidenzen pro Min.	$Z+\gamma$ Koinzidenzen pro Min. (Teilchenrohr im Kranz)	γ γ-Strahlkoinzidenzen pro Min.	Nulleffekt	Nulleffekt + γ-Strahlen	Protonen-Ausschläge pro Min.	γ-Strahlkoinzidenzen auf 1000 Protonen
1	0,07	$0{,}0325 \pm 0{,}0052$	$0{,}0325 \pm 0{,}0052$	$0{,}000 \pm 0{,}007$	$37{,}0 \pm 0{,}5$	$38{,}5 \pm 1$	$12{,}1 \pm 0{,}3$	$0{,}00 \pm 0{,}60$
2	3,6	$1{,}54 \pm 0{,}057$	$1{,}52 \pm 0{,}056$	$-0{,}025 \pm 0{,}08$	$37{,}0 \pm 0{,}5$	$140{,}2 \pm 1{,}5$	$175{,}0 \pm 1{,}7$	$-0{,}14 \pm 0{,}46$
							Gewichtetes Mittel	$-0{,}09 \pm 0{,}37$

Bor-γ-Strahlung und zum größeren Teil der Eigen-γ-Strahlung des Po. Wegen dieser großen Ausschlagszahl waren viele zufällige Koinzidenzen vorhanden, die sich wieder ungünstig auf den Fehler auswirkten. Die Gesamtzeit, mit der jede der beiden Koinzidenzzahlen gemessen wurde, mußte daher von 20 Stunden bei Versuch 3 auf 50 Stunden bei Versuch 4 erhöht werden. Die letzte Spalte der Tabelle 5 enthält wieder die Anzahl der Koinzidenzen, bezogen auf 1000 Protonen. Es wurden also tatsächlich bei der 75 cm-Gruppe keine Koinzidenzen gefunden. Die Schlüsse, die man daraus ziehen kann, werden in der Diskussion Ziff. 11 behandelt.

10. Versuch 5. Kontrollversuch mit natürlichen Protonen. Als letzter Versuch wurde zur nochmaligen Kontrolle des Meßprinzips eine Suche nach Koinzidenzen der natürlichen Protonen aus Po unternommen. Zu diesem Zweck wurde sowohl das schwache Präparat des Versuchs 3 als auch das starke des Versuchs 4 durch Abwaschen mit Alkohol von Bor befreit, die Quarzabsorber entfernt, so daß die Gesamtabsorption wieder 12 cm Luftäquivalent betrug, und beide Poloniumpräparate auf Koinzidenzen untersucht. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse mit dem schwachen und dem starken Präparat. Man sieht, daß keine Koinzidenzen beobachtet werden konnten. In der Tat fehlt auch eine γ-Strahlung, die dafür in Betracht käme, da man die Po-γ-Strahlung mit einer Ausbeute von nur 7 Quanten auf eine Million α-Teilchen[1]) ausschließen kann. Dieser Versuch beweist eindringlich die Zuverlässigkeit der Methode.

11. Diskussion der Protonenversuche. Ein Vergleich der Tabellen 5 und 6 läßt einen Schluß auf die Ausbeute der Bor-γ-Strahlung zu. Die Stoßzahl im Kranz der Tabelle 5 gibt die Summe von Nulleffekt, Bor-γ-Strahlung und Po-γ-Strahlung an. In Tabelle 6 fehlt die Bor-γ-Strahlung, da das Präparat nur aus Po bestand. Durch Differenzbildung ergeben sich die zur Zählung gelangenden Borquanten zu 55 pro Minute. Andererseits ist die Präparatstärke des Po-Präparates bekannt, die in einer geeichten Apparatur nach Fränz[2]) zu 3,6 Millicurie bestimmt wurde. Von der α-Strahlung wird aber nur die Hälfte nach vorwärts für die Borumwandlung ausgenutzt, also 1,8 Millicurie. Von N pro Minute emittierten Quanten werden gezählt:

$$N \cdot p_\gamma \cdot \frac{\Omega_\gamma}{4\pi} = 55.$$

---

[1]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**. 307, 1930. — [2]) H. Fränz, ZS. f. Phys. **44**, 757, 1927.

Nach Formel (2) ist $p_\gamma \cdot \Omega_\gamma / 4\pi$ aber gerade die Wahrscheinlichkeit p_k', daß ein gleichzeitig mit einem Teilchen emittiertes Quant registriert wird, unter der Annahme, daß alle Teilchen der in Betracht kommenden Art mit γ-Strahlen gekoppelt sind. Für die Bor-γ-Strahlung ist p_k' aus Tabelle 7 zu ersehen. Mittels dieses Wertes $p_k' = 4{,}18 \cdot 10^{-3}$ berechnet sich die Zahl N der von 1,8 Millicurie Po aus Bor ausgelösten Quanten zu 13200 pro Minute. Dies entspricht einer Ausbeute von 3,3 Quanten auf 10^6 α-Teilchen, in befriedigendem Einklang mit dem von Bothe und Becker[1]) erhaltenen Wert von $4 \cdot 10^{-6}$. Umgekehrt wird durch diese Übereinstimmung der aus Koinzidenzmessungen an der 33 cm-Gruppe erhaltene Wert p_k' für Borquanten gestützt. Indessen würde man wohl die Meßgenauigkeit überspannen, wenn man daraus auch den Schluß ziehen wollte, daß *sämtliche* γ-Strahlen an die Protonen gebunden sind und z. B. keine an die Neutronen des Bors. Auch darf man wohl nicht den Schluß wagen, daß die unmittelbar gemessene Protonenausbeute von $6{,}8 \cdot 10^{-6}$, welche ja mit der γ-Ausbeute übereinstimmen sollte, zu hoch ist.

Zur weiteren Diskussion seien die Ergebnisse aller ausgeführten Versuche in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. Ergebnisse aller Versuche.

	1	2	3	4	5
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
$p_k' \cdot 10^3$	$1{,}39 \pm 0{,}27$	$3{,}66 \pm 0{,}24$	$4{,}18 \pm 0{,}42$	$-0{,}08 \pm 0{,}42$	$-0{,}09 \pm 0{,}37$
$p_\gamma \cdot 10^3$	2,0	5,2	6,0	0,0	0,0

Auffällig ist zunächst, daß die Bor-γ-Strahlung häufiger mit den ihr zugehörigen Teilchen koinzidiert als die Ra (B + C)-γ-Strahlung. Dieser Punkt muß daher eingehender erörtert werden. Der Borwert liegt eher noch über dem zweiten Emanationswert, dessen Höhe in Ziff. 6 schon mit einiger Wahrscheinlichkeit der gleichzeitigen Emission von mehreren Quanten zugeschrieben werden konnte. Diese Ursache kommt hier wohl nicht in Betracht, da die Bor-γ-Strahlung wahrscheinlich nur eine Energiegruppe von $3 \cdot 10^6$ e-Volt enthält. Der Grund muß in der Abhängigkeit der Ansprechwahrscheinlichkeit p_γ eines Zählrohres auf Quanten von der Wellenlänge der Quanten gesucht werden. Diese Abhängigkeit ist durch Gleichung (5), Ziff. 6 angenähert beschrieben; es ist hiernach plausibel,

[1]) W. Bothe u. H. Becker, l. c.

daß bei wachsender γ-Energie die Ansprechwahrscheinlichkeit größer wird, da die Reichweite $\overline{R}_\beta$ der Sekundärelektronen mit wachsender Energie E rascher zunimmt, als die Absorbierbarkeit der auslösenden γ-Strahlen abnimmt. Eine rohe Abschätzung zeigt, daß dieser Umstand sehr wohl die größere Koinzidenzhäufigkeit der härteren Bor-γ-Strahlung zu erklären vermag. Die empirischen Werte der praktischen Elektronenreichweiten[1]) lassen sich in dem Energiebereich $E = 1$ bis $3 \cdot 10^6$ e-Volt recht gut durch $E^{5/4}$ darstellen, während in demselben Bereich der Streukoeffzient von γ-Strahlen, wie ihn die Klein-Nishina-Formel liefert, überraschend gut durch $E^{-1/2}$ wiedergegeben wird. Die Photoabsorption in Messing kann vernachlässigt werden. Daher sollte p_γ etwa mit $E^{3/4}$ gehen; das ergibt für den genannten Energiebereich eine Zunahme um den Faktor 2,28. Da die mittlere Energie der γ-Strahlung des Ra (B + C) höchstens 10^6 e-Volt ist, erscheint das experimentelle Verhältnis der p_γ (4,2/1,39 = 3) plausibel.

Die Ergebnisse für Bor bestätigen die Annahme von Bothe und Becker über den Ursprung der γ-Strahlung bei der künstlichen Umwandlung des Bors. Die Bor-γ-Strahlung ist allein an die Protonen der 33 cm-Gruppe, nicht an die der 75 cm-Gruppe gebunden. Dies besagt, daß sich der Kern nach Aussendung eines 75 cm-Protons sofort im Grundzustand befindet, während er nach der Emission eines 33 cm-Protons kurze Zeit in einem Anregungszustand verbleibt, um erst dann unter γ-Strahlung in den Grundzustand zurückzufallen. Weiter kann man jetzt sicher sein, daß längere Protonengruppen als die 75 cm-Gruppe nicht auftreten. Das Vorhandensein solcher noch energiereicherer Protonen ist ja bei kleinen Intensitäten auf direktem Wege nie ganz auszuschließen. Erst die Koinzidenzmethode liefert dafür ein eindeutiges Kriterium, denn falls eine noch längere Protonengruppe vorhanden wäre, so müßte die Energiedifferenz zwischen ihr und der 75 cm-Gruppe in Form einer γ-Strahlung ausgesandt werden, welche mit der 75 cm-Gruppe zeitlich gekoppelt wäre.

Die allgemeine Bedeutung solcher Schlüsse liegt darin, daß eine sichere Aufstellung der Energiebilanz einer Kernumwandlung ermöglicht wird. Sind in unserem Falle die Massen von Wasserstoff, Helium und Bor hinreichend genau bekannt[2]), so führt die Energiebilanz des behandelten Prozesses auf einen sicheren Wert für die Masse des entstehenden C^{13}-Kerns,

---

[1]) Siehe W. Bothe, Handb. d. Phys. XXII/2, S. 36, 1933. — [2]) Vgl. F. W. Aston, Nature **135**, 541, 1935.

da jetzt von der γ-Energie abgesehen werden kann, sofern man mit der 75 cm-Gruppe rechnet.

Ist somit die Protonenumwandlung des Bors völlig geklärt, so kann über die zweite Umwandlungsart desselben Elements, welche unter Neutronenaussendung vor sich geht[1]), nichts aus den vorliegenden Versuchen geschlossen werden. Es bleibt durchaus die Möglichkeit offen, daß auch die Neutronen zum Teil von γ-Strahlung begleitet sind. Die Klärung dieser Fragen nach derselben Methode bietet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten und ist in Vorbereitung.

Was die künstliche Umwandlung anderer Elemente durch α-Strahlen betrifft, so kann man wohl damit rechnen, daß dort ähnliche Verhältnisse auftreten. Die Unstimmigkeiten, die z. B. beim Aluminium noch bestehen, wo die γ-Energie nicht in das Energiespektrum der Protonen zu passen scheint, werden entweder in experimentellen Unvollkommenheiten oder in der Überlagerung anderer, etwa mit der Neutronenemission zusammenhängender Vorgänge ihre Ursache haben. Auch solche Fälle sind der Koinzidenzmethode zugänglich, wenn auch die experimentellen Verhältnisse im allgemeinen etwas schwieriger sein werden als beim Bor, vor allem wegen der geringen Intensitäten und der komplizierten Struktur der Spektren.

Von weiteren Problemen, welche nach dieser Methode behandelt werden können, seien nur folgende kurz angedeutet: Man kann die gleichzeitige Aussendung zweier Teilchen oder zweier γ-Strahlen feststellen. Auch wenn eine koinzidierende γ-Strahlung inhomogen ist, kann man durch Filterung feststellen, welche Anteile koinzidieren, ähnlich wie es bei den beschriebenen Versuchen für die Teilchenstrahlungen durchgeführt wurde.

Zusammenfassung. Es wird eine Koinzidenzanordnung beschrieben, mit welcher zeitliche Kopplungen zwischen verschiedenen Kernstrahlungen festgestellt werden können.

Mit dieser Anordnung wird die gleichzeitige Emission von β- und γ-Strahlen des Ra (B + C) nachgewiesen. Versuche mit und ohne Filterung der β-Strahlen deuten darauf hin, daß die γ-Strahlung stärker an die langsameren Anteile der β-Strahlung gebunden ist. Dies ist aus sehr allgemeinen Überlegungen heraus verständlich.

---

[1]) I. Curie, C. R. **193**, 1412, 1931.

Für die Umwandlung des Bors durch Po-α-Strahlen zeigt sich, daß die Bor-γ-Strahlung zu einem wesentlichen Teil, wenn nicht ganz, an die 33 cm-Protonengruppe gebunden ist, daß dagegen die 75 cm-Gruppe sicher nicht von γ-Strahlen begleitet ist. Damit ist die von Bothe und Becker gegebene Deutung der γ-Strahlung unmittelbar bestätigt und die Energiebilanz des Umwandlungsprozesses auf eine sichere Grundlage gestellt. Ein Kontrollversuch mit natürlichen Protonen zeigt, wie zu erwarten, daß keine zugehörige γ-Strahlung existiert. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Methode werden angedeutet.

Die Arbeit wurde begonnen im Physikalisch-Radiologischen Institut der Universität Heidelberg und beendet im Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Institut für Physik, in Heidelberg.

Herrn Prof. Dr. W. Bothe bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Überlassung des Themas und fördernde Ratschläge im Verlauf der Arbeit. Herrn Dr. H. Klarmann danke ich für seine Unterstützung bei der Herstellung und Messung der Poloniumpräparate. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) und die Preußische Akademie der Wissenschaften haben Herrn Prof. Bothe Mittel für diese Untersuchung zur Verfügung gestellt.

Heidelberg, Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, April 1935.

Verbesserte Fluorometermethode zur Messung der Abklingzeiten der Fluoreszenzstrahlung.

Von **W. Szymanowski** in Warschau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1935.)

Die Fluorometermethode zur Messung der Resonanz- und Fluoreszenzstrahlung wurde weiterentwickelt und verbessert. Größere Lichtintensität wurde durch Verwendung von höherer Hochfrequenzspannung erzielt. Die Meßgenauigkeit wurde durch Verwendung eines Babinet-Soleil-Kompensators mit Szivessischer Platte wesentlich erhöht. Durch Aufnahme von zwei Kurven der Phasenverschiebung als Funktion der Entfernung eines Fahrgestells von den Kerr-Zellen sowohl für das zerstreute wie auch für das Fluoreszenzlicht und durch Auffinden der Verschiebung ihrer Minima könnten die von Duschinsky hervorgehobenen Schwierigkeiten vermieden werden. Die mittlere Meßgenauigkeit der verbesserten Fluorometermethode beträgt 0,2 bis $0{,}3 \cdot 10^{-9}$ sec.

Die Fluorometermethode, die von Gaviola[1]) zur Messung der Fluoreszenz- und Resonanzstrahlung entwickelt wurde, beruht bekanntlich auf einer Anordnung, die den elektrooptischen Kerr-Effekt benutzt. Die beiden aus je zwei gekreuzten Nicolschen Prismen und einer mit Hochfrequenz betriebenen Kerr-Zelle gebildeten Systeme ($N_1 K_1 N_2$ bzw. $N_3 K_2 N_4$, Fig. 1) sind für die von L kommende erregende Strahlung bzw.

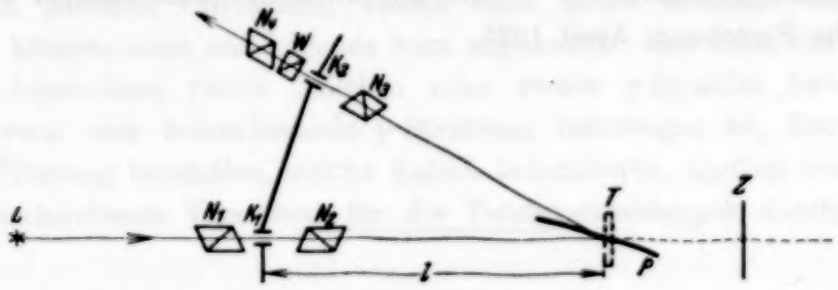


Fig. 1. Fluorometer von Gaviola. L Lichtquelle; N_1, N_2, N_3, N_4 paarweise gekreuzte Nicols. K_1, K_2 Kerr-Zellen; Z Spiegel; T Trog; P Halbdurchlässige Platte.

das von einem Troge T ausgehende Fluoreszenzlicht nur in den Augenblicken durchlässig, an denen das Feld an K_1 bzw. K_2 anliegt. Zwischen diesen beiden Ereignissen wird durch die Zeit, die das Licht zum Zurücklegen der Strecke $K_1 T K_2$ bzw. des variablen Weges $K_1 Z K_2$ braucht, eine zeitliche Verschiebung hervorgerufen. Die hierdurch entstehende, nach Durchgang von K_2, elliptische Polarisation mißt man in bekannter Weise mittels des Wollastonschen Prismas W und des drehbaren Nicols N_4.

[1]) E. Gaviola, Ann. d. Phys. **81**, 681, 1926; ZS. f. Phys. **42**, 853, 1927.

Die variable Elliptizität nach einem zeitlosen „Emissionsprozeß", nämlich Reflexion von Z mit Hilfe der halbdurchlässigen Platte P in variablen Abständen des Spiegels Z von K_1 und K_2, wird bestimmt (Spiegelkurve) und nach Austausch der halbdurchlässigen Platte mit einem Troge T, der die fluoreszierende Substanz enthält, wird für diese im fixen Abstand l von K_1 die Elliptizität gemessen. Der Wert entspricht einer bestimmten Verschiebung des Spiegels gegenüber T auf der Spiegelkurve, aus der die entsprechende Abklingzeit der untersuchten Substanz bestimmt werden kann. Diese Methode wurde ohne wesentliche Änderungen von Hupfeld[1]) und Duschinsky[2]) benutzt, sie hat jedoch folgende Nachteile: 1. geringe Lichtstärke der gemessenen Fluoreszenz oder -Resonanzstrahlung; 2. kleine Meßgenauigkeit der Elliptizität mittels Wollaston und Nicol; 3. unrichtige Auswertung der Abklingzeit aus der Spiegelkurve. Wie Duschinsky[3]) theoretisch nachgewiesen hat, ist bei der Gaviolaschen Methode die eventuelle Deformierung (Einebnungseffekt) der nur in einem Punkt gemessenen Fluoreszenzstrahlungskurve (Elliptizität als Funktion der eventuell variablen Entfernung des Troges T) unberücksichtigt geblieben, was größere Fehler in der Auswertung der Abklingzeit verursachen kann. Ziel der vorliegenden Arbeit war daher, die Fluorometermethode zu verbessern, um alle obengenannten Nachteile möglichst zu korrigieren und die Abklingzeiten genau und eindeutig bestimmen zu können. Zu diesem Zwecke wurde die Methode nach den folgenden Gesichtspunkten verbessert:

1. Lichtstärke. Um eine möglichst große Lichtmenge durch die Kerr-Zellen durchzulassen, wurde der Plattenabstand viel größer gewählt als bei der Apparatur der obengenannten Autoren. Andererseits muß aber die durchgelassene Intensität ein Maximum sein, was bekanntlich für einen sinusförmigen Spannungsverlauf nur bei einer Phasenverschiebung $2p = \frac{\pi}{4}$ für den Kerr-Effekt bei konstanter Spannung eintreten kann. Um also diesen Wert einzuhalten, muß bei größerem Plattenabstand eine entweder höhere Spannung gewählt oder aber es müssen längere Platten benutzt werden.

2. Genauigkeit der Messungen. Um mit Wollaston und Nicol wirklich präzise Messungen auszuführen, müßte man zwei aneinander grenzende, gleichmäßig beleuchtete Gesichtsfelder haben. Um dies zu erreichen, müßte man aber eine Anordnung mit Biprisma und Mattscheibe wählen, die die ohnehin kleine Lichtstärke noch weiter herabsetzen würde. In der

[1]) H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **54**, 484, 1929. — [2]) F. Duschinsky, ebenda **78**, 586, 1933. — [3]) F. Duschinsky, ebenda **81**, 7, 23, 1933.

vorliegenden Arbeit hat man die Benutzung eines Babinet-Soleilschen Kompensators mit Szivessischer Halbschattenplatte als günstigere Lösung gefunden, wobei die Einstellungsgenauigkeit der älteren Methode gegenüber wesentlich gesteigert wurde.

3. Auswertung der Abklingzeit. Um die durch Duschinsky[1]) gezeigten Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde die ganze Apparatur so modifiziert, daß man nicht nur die Spiegelkurve, sondern auch die dieser Kurve entsprechende und gegen sie verschobene Kurve für die Fluoreszenzstrahlung aufnehmen konnte. Fig. 2 zeigt die schematische Darstellung der Apparatur.

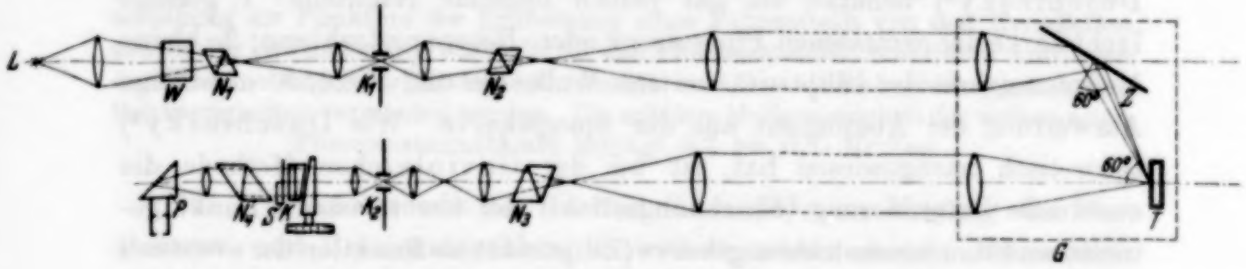


Fig. 2. Verbesserte Fluorometeranordnung. *L* Lichtquelle; N_1, N_2, N_3, N_4 paarweise gekreuzte Nicols. K_1, K_2 Kerr-Zellen; *Z* Spiegel; *T* Trog: *G* Fahrgestell; *K* Babinet-Soleil-Kompensator: *S* Szivessi-Platte; *P* Totalreflektierendes Prisma.

Die Linsenoptik wurde sehr sorgfältig gewählt, weil durch Vermeiden von Verlusten die Leistungsfähigkeit der Apparatur ganz besonders gesteigert werden kann. Das Licht von einer mit 20 Amp. brennenden automatischen Bogenlampe passierte mit Hilfe eines passenden Linsensystems ein Wasserfilter *W* und ein System von zwei gekreuzten Nicols (N_1 N_2) und einer dazwischen gelegten Kerr-Zelle K_1. Dieser Lichtstrahl wurde von einem auf einem kleinen Fahrgestell *G* fixierten Spiegel *Z* nach *T* reflektiert, wo er entweder an einem Stückchen weißen Papiers zerstreut wurde (zeitloser Prozeß) oder zur Erregung der im Troge *T* befindlichen fluoreszierenden Substanz dient. Das zerstreute oder Fluoreszenzlicht gelangte alsdann zum Nicol N_3, zur Kerr-Zelle K_2, zum Babinet-Soleilschen Kompensator *K'* mit Szivessischer Platte *S* und zum vierten Nicol N_4, der gegen N_3 gekreuzt war. Die beiden Halbschattenhälften wurden durch passende Linsen und ein Totalreflexionsprisma in einem kleinen Fernrohr beobachtet. Die Achsen der beiden Kerr-Zellen waren um 45° gegen die Horizontale und gegen die Nicols geneigt, wobei der elektrische Vektor des vom Nicol N_2 austretenden Lichtstrahles nach Belieben horizontal (|| zur Einfallsebene $N_2 Z T$) oder vertikal gestellt werden konnte. Das Gestell konnte von der Beobachtungsstelle aus leicht verschoben werden.

[1]) F. Duschinsky, l. c.

Elektrischer Teil. Fig. 3 zeigt das Schaltungsschema der Anlage. Zur Erzeugung der hochfrequenten Schwingungen wurde eine 500 Watt-

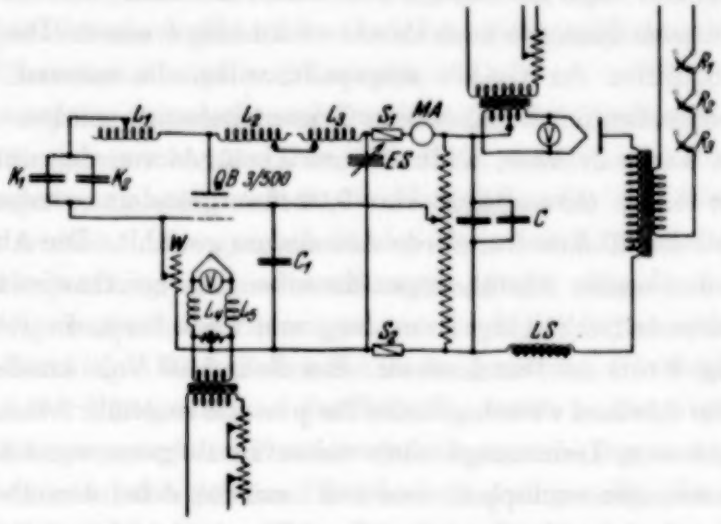


Fig. 3. Schaltungsschema des Hochfrequenzgenerators.
QB 3/500 Senderöhre; K_1, K_2 Kerr-Zellen: L_1 Selbstinduktionsspule; L_2, L_3, L_4, L_5 Hochfrequenzdrossel; LS Niederfrequenzdrossel; W Gitterwiderstand; ES Elektrostatisches Voltmeter; V Voltmeter; S_1, S_2 Sicherungen; R_1, R_2, R_3 Regulierwiderstände; C Kapazitäten.

Philipps-Senderöhre QB 3/500 verwendet. Die Kerr-Zellen lagen direkt an der Gleichstromspannung, so, daß sich diese wie bei Gaviola der hochfrequenten Spannung superponierte. Sie betrug ungefähr 3100 Volt, und die Röhre wurde mit Hilfe eines Elektrometers bei gegebener Wellenlänge so ausgesteuert, daß die hochfrequente Spannung einen Wert von ungefähr 3000 Volt hatte. Die Wellenlänge konnte leicht durch Änderung der Windungszahl der Anodenselbstinduktionsspule in weiten Grenzen vorgenommen werden. Gegen Durchschlagen der Kerr-Zellen wurde die Anlage durch Sicherungen geschützt.

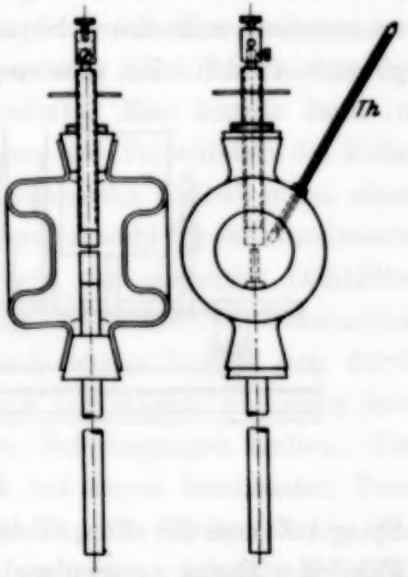


Fig. 4. Kerr-Zellen.

Die Kerr-Zellen. Die Konstruktion der Kerr-Zellen wurde mit besonderer Sorgfalt durchgeführt. Nach vielen Proben wurde eine Form wie in Fig. 4 gewählt. Diese Form sicherte eine gute Zirkulation des Nitrobenzols in der Zelle, wodurch bessere Kühlung erreicht werden kann, was auch teil-

weise durch die herausragenden Elektroden bewirkt wurde. Um eine zu rasche Erwärmung zu vermeiden, wurde auch versucht, diese Teile in Kältemischungen und sogar in flüssige Luft einzutauschen. Dies hat sich aber sowohl als umständlich wie auch als unzweckmäßig erwiesen. Die Elektroden waren in Schliffen der Gefäße eingepaßt, wobei die unteren Elektroden am Glas von außen mit de Khotinsky-Zement befestigt wurden. Die oberen Elektroden waren drehbar, wodurch ihre Abstände von den unteren Elektroden mit einer Genauigkeit von 0,02 mm geändert werden konnten. Als Material der Elektroden wurde Aluminium gewählt. Die Abmessungen waren bei den ersten Ausführungen dieselben wie bei Gaviola, d. h. die untere Elektrode (rechteckig) 5 mm lang und 1 mm breit, die obere dagegen (kreisförmig) 5 mm im Durchmesser. Bei einer 3100 Volt-Anodenspannung war dann der Abstand zwischen ihnen für $p = \pi/8$ ungefähr 1 mm. Um dann die durchgelassene Lichtmenge noch weiter zu steigern, wurden alle Elektrodenabmessungen verdoppelt, wodurch man für d bei derselben Anodenspannung und demselben p ungefähr 1,7 mm erreichte. Ein Thermometer *Th*, das in jeder Zelle und in der Nähe der oberen Elektrode befestigt war, diente zur ständigen Kontrolle der Temperatur des Nitrobenzols. Es wurde das beste handelsübliche Nitrobenzol nach dreifacher Destillation benutzt.

Fahrgestell. Um, wie schon erwähnt, beide Kurven (Phasenverschiebung als Funktion der Entfernung von K_1 und K_2) für zerstreutes oder für Fluoreszenzlicht schnell und bequem aufzunehmen, mußte folgende Anordnung gewählt werden. Ein fahrbares Gestell, auf dem (Fig. 5) zwei Linsen, der

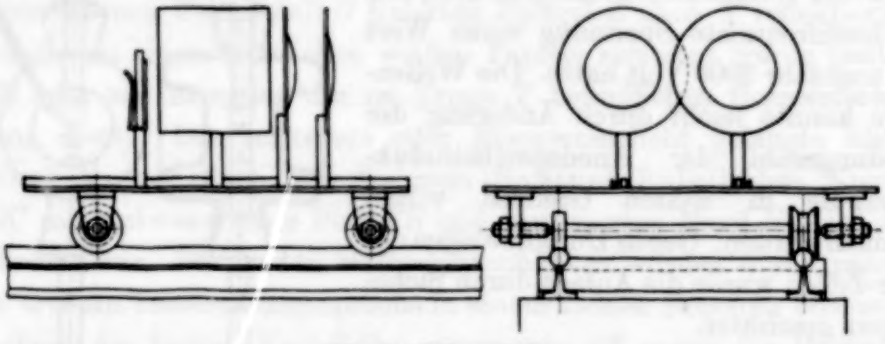


Fig. 5. Fahrgestell.

Spiegel Z und der Trog T befestigt waren, konnte auf einer 5 m langen Fahrbahn leicht verschoben werden. Diese Fahrbahn bestand aus zwei 5 m langen Rundstahldrähten von 20 mm Durchmesser, die mittels T-Trägern auf fünf Betonsäulen befestigt waren. Um Durchbiegungen der Bahn zu vermeiden, waren zwischen den Säulen auch T-Träger unterhalb der Rund-

eisen befestigt. Mit Hilfe kleiner in den Trägern befestigten Stellschrauben konnte die Bahn mit großer Präzision so einreguliert werden, daß der reemittierte Lichtstrahl während der Verschiebung des Fahrgestells vollkommen parallel zur Bahn blieb. Auf dem Fahrgestell konnte eventuell auch ein Thermostat angebracht werden.

Justierung der Apparatur und Durchführung der Messungen. Nachdem die Senderöhre, wie schon erwähnt, mit Hilfe eines kleinen Elektrometers richtig ausgesteuert war, mußten die Kerr-Zellen für den Wert $p = \pi/8$ eingestellt werden. Dies geschah in der Weise, daß die Verbindung der Schirmgitterspannung zum Potentiometer (siehe Fig. 3) unterbrochen wurde, infolgedessen keine Schwingungen durch die Röhre erzeugt werden konnten. Dann lagen beide Zellen nur an der benutzten Gleichstromanodenspannung. Der Plattenabstand der Zelle K_2 wurde so lange geändert, bis man im Kompensator die Phasenverschiebung $\alpha = 2\,p = \pi/4$ erreichte. K_1 wurde dann auf den gleichen Plattenabstand eingestellt. Im allgemeinen blieb die im Gesichtsfeld des Fernrohres beim Verschieben des Fahrgestells beobachtete Lichtintensität angenähert konstant; übrigens hätten ihre Änderungen auch keinen Einfluß auf die Messung der Phasenverschiebung, da die beiden Gesichtsfelder in gleicher Weise beeinflußt wurden. Um jedoch systematische Fehler, die eine Phasenverschiebung bei Änderung der Lage des Fahrgestells vortäuschen könnten (schräge Stellung des Lichtstrahles in verschiedenen Punkten der Bahn usw.) zu vermeiden, wurde immer sorgfältig nachgeprüft, ob sich sowohl die Nullstellung des Kompensators wie auch der Wert $\alpha = 2\,p = \pi/4$ für Gleichspannung beim Verschieben des Fahrgestells auf der ganzen Bahn nicht änderte. Man konnte dann im Gegenteil beim Einschalten der Schwingungen und Verschieben des Fahrgestells sehr deutlich ein Verdunkeln oder eventuelles Aufhellen des einen Gesichtsfeldes gegenüber dem anderen, und zwar sowohl für die reemittierte Fluoreszenzstrahlung, wie auch für die durch ein passendes Lichtfilter durchgelassene zeitlos zerstreute Strahlung beobachten. Bekanntlich ist der Kerr-Effekt temperaturabhängig, andererseits könnte sich durch Erwärmung des Nitrobenzols und die dadurch verursachte Änderung ihrer Dielektrizitätskonstante die Wellenlänge der Schwingungen ändern. Um dies zu vermeiden, wurden alle Messungen bei einem bestimmten Temperaturniveau in den Kerr-Zellen vorgenommen. Die Temperatur in den Kerr-Zellen stieg beim Einschalten der Hochfrequenz um ungefähr 4° C/Min. Die einzelnen Messungen mußten also in kurzer Zeit (ungefähr 7 Sekunden) ausgeführt werden, um Temperaturfehler zu vermeiden. Um eine verhältnismäßig schnelle Kühlung nach jeder Messung zu erreichen, wurde

als Temperaturniveau 35° C gewählt, wobei die Temperaturänderungen während der Messung 0,5° C nicht überstiegen. Solche Temperaturänderungen verursachten keine merkbaren Fehler.

Als große Fehlerquelle wurden auch eventuelle Schwankungen der transformierten Netzspannungen gefunden. Schon 0,5% Schwankungen waren auf den Wert der Phasenverschiebung (wegen der quadratischen Spannungsabhängigkeit) von Einfluß. Die Messungen durften also nur in solchen Tagesperioden ausgeführt werden, wo die Spannung im Institut ziemlich konstant blieb.

Die Bahn war in 25 cm lange Teilstrecken geteilt. Der Gang der Messung war folgender: Die Nullage des Kompensators wurde bestimmt, dann wurden die Nicols N_1 und N_2 gekreuzt, die Hochspannung stufenweise durch den Regulierwiderstand R_3 eingeschaltet und das Nitrobenzol in den Kerr-Zellen bis zum Meßniveau 34,5° C erwärmt, wobei das Gestell G in der ersten Meßlage war. Die beiden Gesichtshälften wurden dann ausgeglichen und die Trommelstellung abgelesen. Die Hochspannung wurde

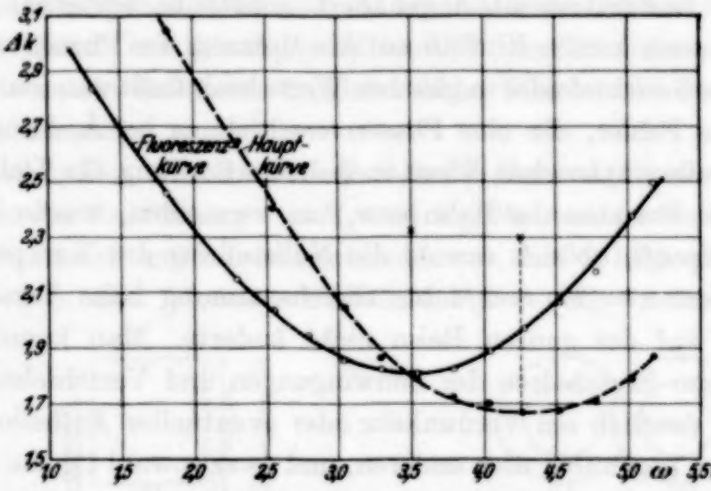


Fig. 6. Kurven der Phasenverschiebung Δk als Funktion der Entfernung ω des Gestells von den Kerr-Zellen; --- für zerstreutes Licht (Hauptkurve), —— für Fluoreszenzlicht (Fluoreszenzkurve).

ausgeschaltet und das Gestell in die nächste, um 25 cm entfernte Lage verschoben, wobei sich inzwischen das Nitrobenzol auf das erste Temperaturniveau abkühlte. Dieser Vorgang wurde längs der ganzen Bahn wiederholt, und zwar sowohl für zerstreutes Licht wie auch für die fluoreszierende Substanz im Troge T, die mit der zerstreuenden Substanz (Papier oder Mattscheibe) vertauscht wird. Somit können zwei Kurven der Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der Entfernung des fahrbaren Gestells von den Kerr-Zellen aufgezeichnet werden. Die eine, die vom zerstreuten

Licht herrührt, werden wir im folgenden „Hauptkurve", die andere, von der Fluoreszenzstrahlung herrührende, „Fluoreszenzkurve" nennen. Fig. 6 zeigt uns einen typischen Verlauf der „Hauptkurve" und der Fluoreszenzkurve (für Fluorescein in Wasser). Die Abszissen sind die Entfernungen ω der Kerr-Zellen von T, als Ordinaten sind die Differenzen der Kompensatortrommelstellungen bei Nullstellung und in den jeweiligen Gestellagen aufgetragen, Δk. Kurven von identischem Verlauf konnte man auch mittels Wollaston und Nicol sowie auch mit einem einfachen Babinet-Streifenkompensator erhalten, doch ist die Genauigkeit der Messungen der einzelnen Punkte der Kurven wesentlich kleiner als beim Babinet-Soleilschen Kompensator mit Szivessischer Platte. Aus Fig. 6 ist ersichtlich, daß die Fluoreszenzkurve eine deutliche Deformation (Einebnungseffekt) zeigt. Die doppelte Verschiebung in cm der beiden Minima gegeneinander, geteilt durch die Lichtgeschwindigkeit, gibt uns die Abklingzeit τ der untersuchten Substanz an. Die theoretische Begründung dieser Auswertung der Abklingzeit wird in einer besonderen Arbeit gegeben.

Meßfehler der Methode. Wenn alle ebenerwähnten Bedingungen und hauptsächlich Temperatur- und Spannungskonstanz bestens eingehalten werden, so sind die Messungen genau und gut reproduzierbar. Es erübrigt sich dann auch die von Gaviola benutzte Kontrolle vor und nach jeder Messung. Vielmals wiederholte Hauptkurven zeigten eine gute Wellenkonstanz der erzeugten Schwingungen. Der mittlere Fehler einer Einzeleinstellung des Kompensators ohne Kerr-Effekt betrug ungefähr 0,01 Umdrehungen, d. h. ungefähr $0{,}2^0$. Beim Einschalten der Hochfrequenz beträgt er ungefähr das Zwei- bis Vierfache, je nach den obwaltenden Umständen (Intensität des Fluoreszenzlichtes usw.). Da die Kurven innerhalb der Meßfehler gegen ihre Minima symmetrisch sind, ist die graphische Auffindung derselben leicht und genau. Ein Bild der guten Reproduzierbarkeit der einzelnen Kurven und der Auswertung von τ aus ihren gegenseitigen Verschiebungen kann die Tabelle 1 geben.

Die Bezeichnungen $N_{||}$ bzw. N_+ sollen parallele oder gekreuzte Stellungen der Nicols N_2 und N_3 bedeuten. $N\ 55^0$ heißt, daß N_2 und N_3 einen Winkel von 55^0 bilden. Jede Kurve, aus der die zur Auswertung von τ notwendigen Minima bestimmt waren, war mit Hilfe von 14 oder 15 Meßpunkten aufgezeichnet, wobei jeder Meßpunkt öfters wiederholt wurde. Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß der mittlere Fehler der Einzelmessung für $c = 0{,}175 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3 ungefähr $0{,}06 \cdot 10^{-9}$ sec beträgt, also $t_{\text{mitt}} = (5{,}04 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-9}$ sec; für $c = 0{,}66 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3 ist er ungefähr $0{,}033 \cdot 10^{-9}$ sec, also $\tau_{\text{mitt}} = (5{,}1 \pm 0{,}015) \cdot 10^{-9}$ sec. Obgleich beide Mittelwerte etwas außer-

Tabelle 1.

Datum	Substanz	Konzentration c	Abstand d. Minima X_m	$\tau = \frac{2 \cdot X^{cm}}{3 \cdot 10^{10}\,sec}$	Bemerkungen
1934					
13. Aug.	Fluorescein in H_2O	$0{,}175 \cdot 10^{-3}$ g/cm³	0,74	$4{,}93 \cdot 10^{-9}$ sec	$N_{\parallel}$ $\lambda = 18$ m
19. Okt.		„	0,76	5,07	„
23. Nov.		„	0,76	5,07	Verbesserte Optik. Neue Kerr-Zellen, größere Elektroden und Apertur. $N_{\parallel}$
24. Nov.		„	0,75	5,00	N_+
28. Nov.		„	0,77	5,13	N_+
1935					
7. Jan.		$0{,}66 \cdot 10^{-3}$ g/cm³	0,77	5,13	$N_{\parallel}$ Neue Senderöhre
9. Jan.		„	0,77	5,13	$N_{\parallel}$ „
11. Jan.		„	0,76	5,07	$N_{\parallel}$ „
17. Jan.		„	0,77	5,13	N_+ „
25. Jan.		„	0,76	5,07	N 55° „

halb der Fehlergrenzen zu liegen scheinen, können wir sie doch als identisch betrachten, weil der erste Wert $\tau = 4{,}93 \cdot 10^{-9}$ sec, der den Mittelwert für $c = 0{,}175 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ wesentlich erniedrigt, als Probewert betrachtet werden kann. Dies Resultat wäre auch theoretisch zu erwarten, da für diese beiden Konzentrationen dieselbe Ausbeute der Fluoreszenzstrahlung gefunden wurde[1]).

Die so berechnete Genauigkeit ist jedoch die äußerste, die man mit der in dieser Arbeit beschriebenen Methode erreichen kann. In Wirklichkeit wird die mittlere Genauigkeit der Methode kleiner, hauptsächlich durch bedeutend schwächere Fluoreszenzlichtintensität bei größeren Konzentrationen (kleineren Ausbeuten) für Fluorescein, wie auch bei schwächer leuchtenden Substanzen, oder aber, wenn für ihre Fluoreszenzfarbe das Auge nicht so empfindlich ist wie für die grüne Fluoresceinfluoreszenz. Wir müssen deshalb unsere Meßgenauigkeit anders schätzen:

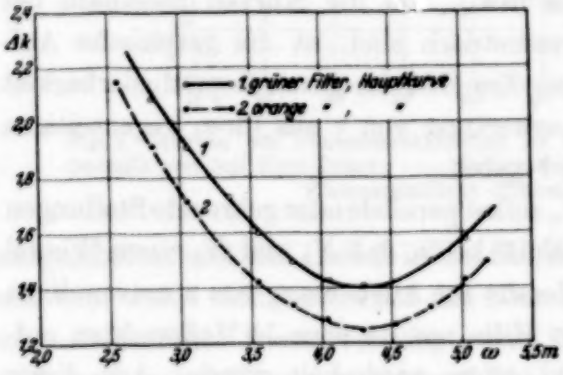


Fig. 7. Hauptkurven bei verschiedenen Farbfiltern.

1. Die Bestimmung des Minimums der Hauptkurve konnte bei mittlerer, durch passende Lichtfilter regulierter Intensität immer innerhalb der Fehlergrenzen von ungefähr $\pm$ 1,5 cm geschehen, was durch öfteres Wiederholen der Kurven gefunden wurde. Dabei muß betont

[1]) S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. **31**, 750, 1925.

werden, daß die Farbe des Lichtfilters, wie aus Fig. 7 zu ersehen ist, keinen Einfluß auf die Lage ihres Minimums hat, und nur wegen der Abhängigkeit des KerrEffektes von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes (Havelocksches Gesetz) liegen die Meßwerte der Kurvenpunkte höher (grünes Filter) oder niedriger (oranges Filter). Dasselbe ist auch der Fall für Messungen an verschiedenen, sich wenig voneinander unterscheidenden Netzspannungsniveaus (1 bis 2% Niveauänderungen hatten keinen Einfluß auf die Wellenlänge). Es durften selbstverständlich nur dabei während des Aufnehmens der Kurve die Spannungsschwankungen 0,5% nicht übersteigen.

2. Für die Fluoreszenzkurven mittlerer Intensität wurden ungefähr dieselben Fehlergrenzen bei Bestimmung der Minima wie für die Hauptkurve, d. h. ungefähr $\pm$ 1,5 cm, gefunden.

Somit können wir die mittlere Genauigkeit der Auswertung von τ zu ungefähr $\pm\, 0{,}2 \cdot 10^{-9}$ sec schätzen. Für sehr kleine Intensitäten oder andere Fluoreszenzfarben, wie Grün, muß dieser Wert auf ungefähr $\pm\, 0{,}3 \cdot 10^{-9}$ sec erhöht werden. Durch Stabilisierung der Spannung und noch kleine optische Verbesserungen könnte leicht die mittlere Genauigkeit von $\pm\, 0{,}1 \cdot 10^{-9}$ sec erreicht werden.

Zusammenfassung. Es wurde eine verbesserte Fluorometermethode ausgearbeitet, die mit höherer Genauigkeit als bisher die Abklingzeiten der Fluoreszenzstrahlung zu messen erlaubt.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski meinen besten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit wie auch für die Mittel, die er mir zur Verfügung stellte, aussprechen.

Den Herrn Dozenten Dr. C. Pawłowski, A. Jabłoński und W. Kapuściński danke ich herzlichst für die zahlreichen Diskussionen, die mir zur Aufklärung vieler mit obiger Arbeit verbundenen Probleme sehr nützlich waren.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Über die Leuchtdauer und das Abklinggesetz der Fluoreszenzstrahlung.

Von **W. Szymanowski** in Warschau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1935.)

Eine eingehende Analyse der verbesserten Fluorometermethode zeigt, daß die allgemeine Theorie des Fluorometers von Duschinsky in großer Annäherung experimentell bestätigt werden kann. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Analyse der experimentell gewonnenen Kurven gibt auch in großer Annäherung einen indirekten Beweis für die Gültigkeit des Exponentialabklinggesetzes für die Fluoreszenzstrahlung von Fluorescein in Wasser in kleinen Konzentrationen

In der vorstehenden Arbeit wurde eine verbesserte Fluorometermethode zur Messung der Abklingzeiten der Fluoreszenz- oder Resonanzstrahlung beschrieben. In Fig. 1 ist die schematische Anordnung der benutzten Appa-

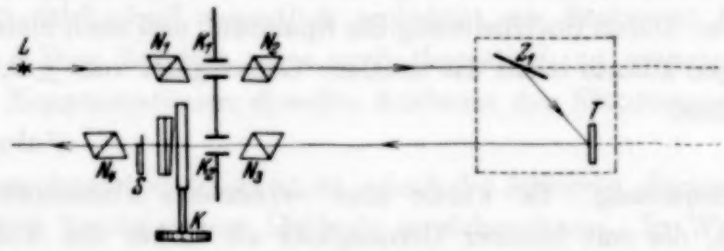


Fig. 1. Schema der verbesserten Fluorometeranordnung. L Lichtquelle; N_1, N_2, N_3, N_4 Nicols, K_1, K_2 Kerr-Zellen; K Babinet-Soleil-Kompensator; S Szivessi-Platte: Z Spiegel; T Trog.

ratur gezeigt, wobei N_1, N_2, N_3 und N_4 paarweise gekreuzte Nicols darstellen. $K_1 K_2$ sind zwei einander gleiche Kerr-Zellen, Z ein Spiegel, T ein Trog mit der untersuchten Substanz, wobei Z und T auf einem fahrbaren Gestell angebracht sind. K' ist ein Babinet-Soleilscher Kompensator mit Szivessischer Platte S zur Messung der variablen, von der Lage des Gestells abhängigen Phasenverschiebung, und zwar sowohl für die in T befindliche fluoreszierende Lösung, als auch für einen zeitlosen Reemissionsprozeß, wie Zerstreuung durch eine an Stelle von T angebrachte Substanz (Papier, Mattscheibe usw.). Die Analyse dieser Meßmethode wird in ähnlicher Weise, wie es allgemein Duschinsky[1]) gezeigt hat, im folgenden durchgeführt.

Wir müssen auch hier drei von der Zeit t abhängige Funktionen betrachten. 1. die vom System $N_1 K_1 N_2$ gegebene „Erregungsfunktion" $S(t)$, 2. die vom System $N_3 K_2 N_4$ gelieferte „Empfangsfunktion" $E(t)$, 3. die

[1]) F. Duschinsky, ZS. f. Phys. **81**. 23. 1933.

nach Erregung mit $S(t)$ von der fluoreszierenden Substanz reemittierte „Ausstrahlungsfunktion" $A(t)$.

Die von den Kerr-Zellen gelieferten Funktionen sind gerade, was auch experimentell bestätigt wurde. Wir können also die drei Funktionen in Form von Fourier-Reihen ohne Sinusglieder darstellen:

$$S(t) = S_0 + \sum_{m=1}^{\infty} S_m \cos m \Omega t, \tag{1}$$

wo Ω = Kreisfrequenz. Die Verschiebung des Fahrgestells führt eine Phasenverschiebung, die einem variablen „schädlichen Weg" l von Duschinsky entspricht, ein. Für eine beliebige Lage des Gestells wird dann die Erregungsfunktion

$$S(t - t_l) = S_0 + \sum_{m=1}^{\infty} S_m \cos m \Omega (t - t_l), \tag{2}$$

wobei t_l die Zeit des schädlichen Lichtweges ist.

Für die Empfangsfunktion wird:

$$E(t) = E_0 + \sum_{m=1}^{\infty} E_m \cos m \Omega t. \tag{3}$$

Die durch die Funktion $S(t - t_l)$ erregte Substanz gibt das Fluoreszenzlicht nach einer Funktion, die ganz allgemein die durch die Abklingzeit τ hervorgerufene Phasenverschiebung γ_m und die geänderte Amplitude A_m nachweisen wird:

$$A(t - t_l) = A_0 + \sum_{m=1}^{\infty} A_m \cos [m \Omega (t - t_l) - \gamma_m]. \tag{4}$$

Die Lichtintensität nach Durchgang von $N_3 K_2 N_4$ ist gleich dem zeitlichen Mittelwert des Produktes der Erregungs- bzw. Ausstrahlungs- und Empfangsintensitäten. Es muß also bekanntlich für den zeitlosen Emissionsprozeß

$$f = \frac{1}{T} \int_0^T S(t - t_l) \cdot E(t) \, \mathrm{d}t = \overline{S(t - t_l) \cdot E(t)}$$

sein.

Unter Beobachtung der Orthogonalität der Funktion Sinus und Kosinus haben wir aus (2) und (3)

$$f(t_l) = S_0 E_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{S_m E_m}{2} \cos m \Omega t_l. \tag{5}$$

In der oben angeführten Methode sind beide Kerr-Zellen identisch und arbeiten synchron, also $S(t) = E(t)$. Wir haben dann

$$f(t_l) = E_0^2 + \sum_{1}^{\infty} \frac{E_m^2}{2} \cos m \Omega t_l \tag{5a}$$

Für die Intensität der Fluoreszenzstrahlung $g(t_l)$ bekommen wir in derselben Weise aus (3) und (4)

$$g(t_l) = A_0 E_0 + \sum_1^\infty \frac{A_m E_m}{2} \cos(m \Omega t_l + \gamma_m). \tag{6}$$

Bis jetzt haben wir die Theorie von Duschinsky für den speziellen Fall von geraden Funktionen scharf verfolgt mit dem einzigen Unterschied, daß, wie schon betont, die Verschiebung des Gestells einem variablen „schädlichen Weg" in seiner Theorie entspricht. Im folgenden hat aber Duschinsky $f = g$ (gleiche Intensität der beiden Wollaston-Bilder) annehmen müssen, wobei er, um die durch die Abklingzeit τ hervorgerufene Phasenverschiebung γ_m finden zu können, auf theoretischem Wege[1]) die Abhängigkeit der „Ausstrahlungsfunktion" $A(t)$ von der Erregungsfunktion $S(t)$ aufsuchte.

In unserem Falle sind diese theoretischen Ansätze zur Auffindung von γ_m nicht mehr nötig. Sowohl die Intensität f für den zeitlosen Prozeß wie auch die Intensität g für die Fluoreszenz- oder Resonanzstrahlung können direkt aus den mittels des Kompensators als Funktion der Entfernung w von den Kerr-Zellen, gemessenen Phasenverschiebungswerten α abgeleitet werden. Die Methode ermöglicht uns nämlich, zwei Kurven experimentell aufzunehmen:

1. für die zeitlose Emission, die sogenannte „Hauptkurve":

$$\alpha_h = f_1(w); \tag{7}$$

2. für die Fluoreszenz- oder Resonanzstrahlung:

$$\alpha_f = f_2(w). \tag{8}$$

Bekanntlich ist für gekreuzte Nicols, die einen Winkel von 45^0 mit den Kerr-Zellen bilden, die durchgelassene Lichtintensität

$$I = \sin^2 \frac{\alpha}{2}.$$

Also wird in unserem Falle mit Rücksicht auf (5) und (6)

$$f(t_l) = \sin^2 \frac{\alpha_h}{2} = E_0^2 + \sum_1^\infty \frac{E_m^2}{2} \cos m \Omega t_l \tag{9}$$

und

$$g(t_l) = \sin^2 \frac{\alpha_f}{2} = A_0 E_0 + \sum_1^\infty \frac{A_m E_m}{2} \cos(m \Omega t_l - \gamma_m), \tag{10}$$

---

[1]) F. Duschinsky, ZS. f. Phys. **81**, 7, 1933.

aus (9) und (10) ersehen wir, daß die entsprechenden Harmonischen beider Kurven $f(t_1)$ und $g(t_1)$ um γ_m gegeneinander verschoben sind. Da bei den Messungen praktisch in vorkommenden Fällen die ersten Harmonischen dieselbe Periode wie die Kurven selbst haben, genügt es meistens, die Verschiebung der Maxima bzw. Minima dieser Kurven zu kennen. Andererseits entsprechen die Maxima und Minima der Funktionen $f(t_1)$ und $g(t_1)$ den Maxima und Minima der Kurven $\alpha_h = f_1(w)$ und $\alpha_f = f_2(w)$. Wir sehen also, daß γ einfach durch Auffinden der Verschiebung der Minima (oder Maxima) der Experimentalkurven α_h und α_f gegeneinander bestimmt werden kann.

Fig. 2 zeigt die zwei für eine Wellenlänge von 18 m experimentell gefundenen Kurven: α_h die sogenannte „Hauptkurve" (Spiegelkurve) und

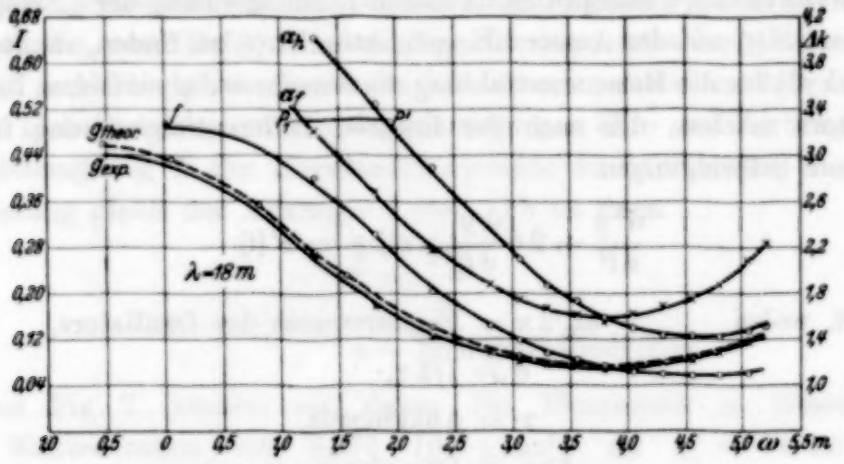


Fig. 2. α_h Kurve der Phasenverschiebung Δk als Funktion der Entfernung ω des Fahrgestells von den Kerr-Zellen für zerstreutes Licht bei $\lambda = 18$ m. α_f dasselbe für Fluoreszenzlicht. f und $g_{exp.}$ von α_h bzw. α_f abgeleitete Intensitätskurven. $g_{theor.}$ nach den Duschinsky-Ansätzen aus α_h abgeleitete Intensitätskurve für Fluoreszenzstrahlung.

α_f die „Fluoreszenzkurve". Als Ordinaten sind die Differenzen der Kompensatorlagen Δk für die Nullage des Kompensators und für die gegebene Lage des Fahrgestells aufgetragen. Die Abszissen sind die entsprechenden Entfernungen w des Fahrgestells von den Kerr-Zellen K_1 und K_2. Die Kurven zeigen deutlich den sogenannten „Einebnungseffekt", d. h. Einebnung der Berge und Auffüllung der Täler der Kurve α_f gegenüber α_h. Auch können wir hier leicht den Fehler der Gaviolaschen Methode, der durch Duschinsky theoretisch hervorgehoben war, überblicken.

Bekanntlich hat Gaviola eine ähnliche Kurve wie die Kurve $\alpha_h = f_1(w)$ (Spiegelkurve) aufgenommen. Die fluoreszierende Substanz war dann in einer festen Entfernung = „schädlicher Weg" = l von der Kerr-Zelle K_1, was einem bestimmten Punkte unserer Fluoreszenzkurve entsprechen

würde, z. B. P_1, aufgestellt. Der gleiche Wert des Polarisationswinkels (hier Phasenverschiebung) P' wurde auf der Spiegelkurve aufgefunden und die Verschiebung $P_1 P'$ zur Auswertung von τ benutzt. Wir sehen hier gleich, daß diese Auswertung nicht eindeutig werden kann wegen der Deformation der Fluoreszenzkurve der Spiegelkurve gegenüber und daß sie im höchsten Maße vom „schädlichen Weg" abhängt. Diese Mehrdeutigkeit kommt bei der Auswertung von γ aus der Verschiebung x der beiden Minima (bzw. Maxima) gar nicht mehr in Betracht.

Mit Hilfe von Gleichung (9) und (10) wurden aus den Kurven α_h und α_f die Intensitätskurven f und g konstruiert (Fig. 2). Wir sehen dieselbe Minimaverschiebung γ wie zuvor.

Wir können aber hier auch die Richtigkeit der theoretischen Ansätze von Duschinsky[1]) nachprüfen. Um den Zusammenhang der „Erregungsfunktion" $S(t)$ mit der Ausstrahlungsfunktion $A(t)$ zu finden, mußte Duschinsky[1]) für die Resonanzstrahlung die Annahme des einfachen linearen Oszillators machen, der nach der linearen Differentialgleichung für erzwungene Schwingungen

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}t^2} + 2\delta \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} + \omega_0^2 y = F(t) \tag{11}$$

arbeitet, wobei

$\omega_0/2\pi$ = Eigenfrequenz des Oszillators,

$\delta = 1/2\tau$,

τ = Abklingzeit,

δ/ω_0 = Dämpfung.

Mit Hilfe dieser Differentialgleichung findet Duschinsky den Zusammenhang zwischen $A(t)$ und $S(t)$, und zwar:

$$A_m = \frac{S_m}{\sqrt{1 + m^2 \Omega^2 \tau^2}}, \tag{12}$$

$$\operatorname{tg} \gamma_m = m \Omega \tau. \tag{13}$$

Wir können nun durch Fouriersche Analyse der experimentellen Kurve f ihre Fourier-Koeffizienten $E_m^2/2 = U_m$ und $E_0^2 = U_0$ auffinden und unter Beachtung, daß $S(t) = E(t)$ ist, und aus Gleichung (12) die Koeffizienten A_m berechnen, aus denen die neuen Fourierschen Koeffizienten $A_m E_m/2$ von Gleichung (10) gefunden werden. Mit Hilfe dieser Koeffizienten kann die durch die Duschinskysche Theorie vorausgesagte Kurve $g_{\text{theor}}(t_1)$ konstruiert und mit der Experimentalkurve $g_{\text{exp}}(t_1)$ in Fig. 2 verglichen werden.

---

[1]) F. Duschinsky, l. c.

Aus Fig. 2 kann ersehen werden, daß die theoretische Kurve von Duschinsky einen ähnlichen Verlauf wie die Experimentalkurve hat. Dies Resultat ist ziemlich überraschend, da doch Gleichung (11) nur für Resonanzstrahlung gelten kann und die Stokessche Verschiebung nicht in Betracht kommt.

Wir können nun daraus ersehen, daß die Differentialgleichung (11) auch für Fluoreszenzstrahlung in großer Annäherung gültig ist.

Auswertung der Abklingzeit. Nach der Theorie von Duschinsky müßte man τ aus der Gleichung $\operatorname{tg}\gamma = \Omega\tau$ bestimmen. Da wir trotz der oben angeführten angenäherten Gültigkeit der Duschinskyschen Annahmen wegen der nicht berücksichtigten Stokesschen Verschiebung keine absolute Sicherheit darüber haben, müssen wir τ aus γ anders zu berechnen versuchen. γ entspricht ja der Verschiebung der Schwerpunkte der beiden Kurven, die von Deformationen der Fluoreszenzstrahlungskurve vollkommen unabhängig ist. Deswegen können wir annehmen, daß die Zeit, die das Licht braucht, um den doppelten (wegen Hin- und Zurückganges) Verschiebungsweg X der Kurvenschwerpunkte zu durchlaufen, in großer Annäherung gleich der Abklingzeit wird. Es ist dann

$$\tau = \frac{2X}{c} \tag{14}$$

c = Lichtgeschwindigkeit.

Aus Fig. 2 können wir daher für Fluoreszein in Wasser bei einer Konzentration von $0{,}175 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3, da $X = 74$ cm war, $\tau = \frac{2 \cdot 74}{3 \cdot 10^{10}} = 4{,}93 \cdot 10^{-9}$ sec finden. Dieser Wert liegt ziemlich nahe dem von Gaviola gefundenen, was wahrscheinlich durch eine zufällig günstige Wahl des schädlichen Weges (kurzer schädlicher Weg) zu erklären ist.

Würde man jedoch τ aus der Gleichung $\operatorname{tg}\gamma = \Omega\tau$ bestimmen wollen, so kommen wir allerdings zu einem etwas höheren Wert; da

$$\gamma = \frac{180^0}{\lambda/4} X = 29^0\,36'$$

für $\lambda = 18$ m, ergibt sich $\tau = 5{,}4 \cdot 10^{-9}$ sec.

Einen ähnlichen Wert würde man erhalten, auch wenn den Duschinskyschen Angaben gemäß mit Hilfe der zwei ersten Fourier-Koeffizienten τ aus seiner „Hauptgleichung" bei der Annahme eines „schädlichen Weges = 1,0 m" bestimmt würde.

Wir sehen aber daraus, daß kein größerer Fehler entstehen kann, wenn τ aus der Gleichung (14) anstatt aus Gleichung (13) gefunden wird,

zumal diese mit der schon oben erwähnten Unsicherheit für Fluoreszenzstrahlung behaftet ist.

Wir haben aber noch ein anderes Mittel, um die Richtigkeit unserer Auswertung von τ, zum mindesten qualitativ, nachzuprüfen. Wenn wir durch harmonische Analyse die Fourier-Koeffizienten für $f(t_l)$ und $g(t_l)$ aus Fig. 2 bestimmen, so können wir daraus leicht sowohl $E_0 = S_0$ und $E_m = S_m$ wie auch A_0 und A_m finden. Daraus aber können wir $S(t)$ und $A(t)$ konstruieren, wobei, da die Grundperioden von $S(t)$ und $A(t)$ dieselben wie von $f(t_l)$ und $g(t_l)$ sind, die Kurven $S(t)$ und $A(t)$ um dasselbe γ gegen-

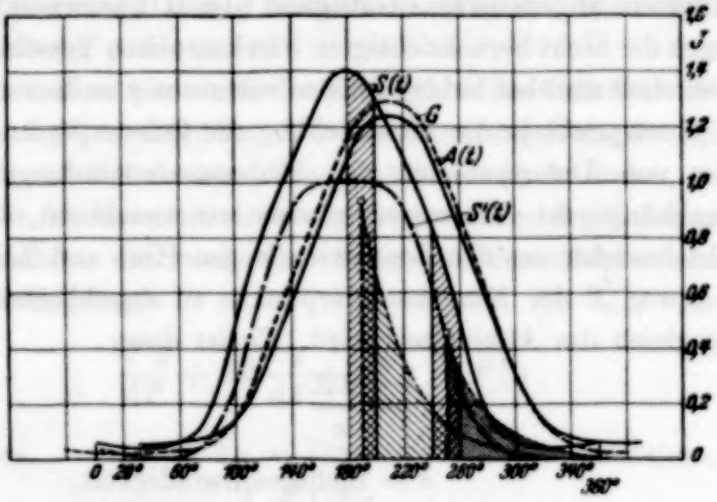


Fig. 3. Intensitätsverlauf innerhalb einer Hochfrequenzperiode bei $\lambda = 18$ m. $S(t)$ Sendefunktion (Erregung), $A(t)$ Ausstrahlfunktion (Fluoreszenz), G von $S(t)$ abgeleitete Ausstrahlungsfunktion, $S'(t)$ Erregungsfunktion unter Annahme eines sinusförmigen Hochfrequenzspannungsverlaufs.

einander verschoben werden wie $f(t_l)$ gegen $g(t_l)$. Fig. 3 zeigt die so konstruierten Kurven $S(t)$ und $A(t)$. Die Kurve $S'(t)$ ist vergleichsweise für einen sinusförmigen Spannungsverlauf der Hochfrequenz

$$V = V_0\left(1 + \cos 2\pi \frac{t}{T}\right)$$

und für $p = \pi/8$, also für

$$S'(t) = \sin^2\left[p\left(1 + \cos 2\pi \frac{t}{T}\right)^2\right], \quad T = \frac{\lambda}{c}$$

eingezeichnet.

Aus dem Vergleich der von den Meßwerten abgeleiteten Kurve $S(t)$ und der Kurve $S'(t)$ ist sofort zu ersehen, daß die durch die Senderöhre gelieferte Hochfrequenzspannung keineswegs sinusförmig verläuft, was ja auch kaum zu erwarten wäre.

Wir können nun versuchen, wie dies schon Gaviola für theoretische Kurven getan hat, die Kurven $S(t)$ in $A(t)$ überzuführen. Die Periode der

$S(t)$-Kurve wurde in 18 Streifen geteilt und die exponentielle Abklingungskurve mit $\tau = 4{,}93 \cdot 10^{-9}$ sec für jeden Streifen gezeichnet. Alle diese Kurven klingen dabei innerhalb einer Periode von $S(t)$ aus. Kurve G (Fig. 3) ist das Resultat der graphischen Integration dieser Streifkurven. Wir sehen, daß Kurve G genau um dasselbe γ wie Kurve $A(t)$ gegen $S(t)$ verschoben und daß ihr Verlauf annähernd gleich dem von $A(t)$ ist. Da die Kurven $S(t)$ und $A(t)$ und die Verschiebung γ von gemessenen Experimentalwerten herrühren, so sehen wir auch hier, daß das mit dem aus Gleichung (14) bestimmten τ abgeleitete Exponentialgesetz in großer Annäherung die Abklingung der Fluoreszenzstrahlung darstellt, was ein indirekter Experimentalbeweis für die Richtigkeit dieses Gesetzes ist.

Wir wollen jetzt dieselben Erwägungen für eine ungefähr doppelt so große Frequenz durchführen, um zu sehen, wie sich dann der Kurven-

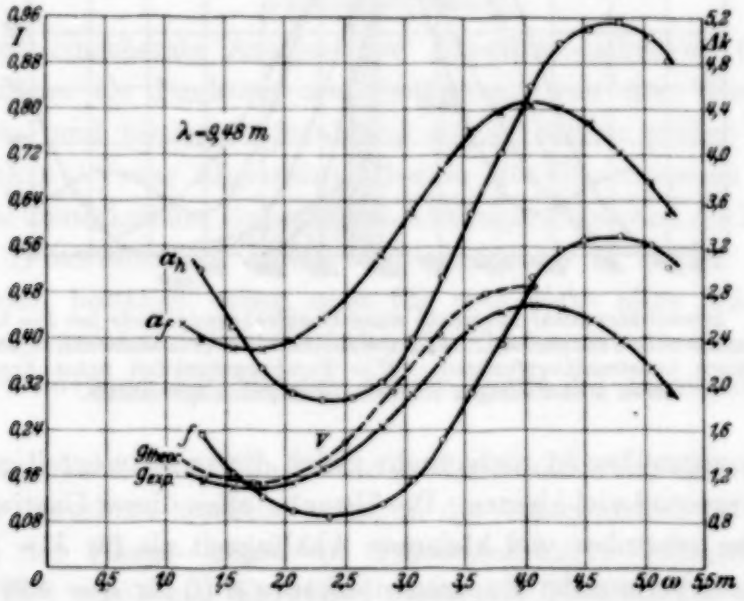


Fig. 4. α_λ Kurve der Phasenverschiebung Δk als Funktion der Entfernung ω des Fahrgestells von den Kerr-Zellen für zerstreutes Licht bei $\lambda = 9{,}48$ m. α_f dasselbe für Fluoreszenzstrahlung. f und $g_{exp.}$ von α_λ bzw. α_f abgeleitete Intensitätskurven. $g_{theor.}$ nach den Duschinskyschen Ansätzen aus α_λ abgeleitete Intensitätskurve für Fluoreszenzstrahlung.

verlauf gestaltet. Fig. 4 zeigt den Verlauf der Haupt- und Fluoreszenzkurve für eine Wellenlänge von $\lambda = 9{,}48$ m. Es fällt sofort auf, daß hier auf der ganzen Meßbahnlänge ausgeprägte Maxima neben den Minima auftreten. Die Kurven sind auch hier gegen ihre Maxima und Minima symmetrisch. Aus diesen Kurven werden wie zuvor die Intensitätskurven f und g_{exp} abgeleitet. Sodann wird die Duschinskysche Kurve g_{theor} aus der Kurve f berechnet. Wir sehen, daß g_{theor} in ihrem Verlauf sich nicht mehr so gut wie für $\lambda = 18$ an g_{exp} anschmiegt. Die Verschiebung sowohl der

Minima wie der Maxima beträgt hier 62 cm anstatt 74 cm, wie für $\lambda = 18$ m, also es wird $\tau = 4{,}13 \cdot 10^{-9}$ sec.

Fig. 5 zeigt das Resultat der weiteren Analyse, die genau wie zuvor durchgeführt wurde. $S(t)$ und $A(t)$ sind die experimentellen zeitlichen Intensitätskurven. $S'(t)$ die zeitliche Intensitätskurve für einen sinusförmigen Hochfrequenz-Spannungsverlauf, die wieder stark von $S(t)$ abweicht. Kurve G ist nach graphischer Integration der exponentiellen Streifenkurven gewonnen. Die Verschiebung der Kurve G der

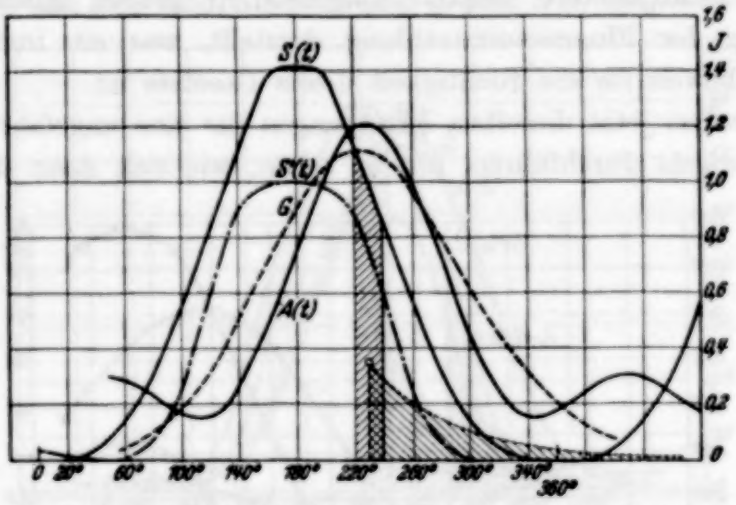


Fig. 5. Intensitätsverlauf innerhalb einer Hochfrequenzperiode bei $\lambda = 9{,}48$ m. $S(t)$ Sendefunktion (Erregung), $A(t)$ Ausstrahlfunktion (Fluoreszenz), G von $S(t)$ abgeleitete Ausstrahlungsfunktion. $S'(t)$ Erregungsfunktion unter Annahme eines sinusförmigen Hochfrequenzspannungsverlaufs.

Kurve $S(t)$ gegenüber ist nicht mehr gleich der experimentell gefundenen, sie ist im Gegenteil viel kleiner. Die Ursache aller dieser Unstimmigkeiten wie auch der scheinbar viel kleineren Abklingzeit als für $\lambda = 18$ m kann leicht aus dem Verlauf der Experimentalkurve $A(t)$ für $\lambda = 4{,}98$ m ersehen werden. Neben dem Hauptmaximum zeigt diese Kurve zwei kleine Nebenmaxima, die dadurch verursacht zu sein scheinen, daß die Streifenkurven nicht mehr innerhalb der Periode von $S(t)$ ausklingen. Hier ist die Unterbrechungsperiode schon viel zu hoch gegenüber der gemessenen Abklingzeit. Wir sehen also, daß alle Einwendungen von Gaviola und Duschinsky gegen die Wahl einer zu kurzen Wellenlänge der Schwingungen volle Kraft behalten. Wenn man z. B. die Abklingzeit von Uranglas, die bekanntlich wesentlich größer ist als die der von Fluorescein, untersucht, so wird die α_f-Kurve so flach (Einebnungseffekt), daß keine ausgeprägten Minima oder Maxima mehr zu finden sind.

Wie die Analyse für 18 m gezeigt hat, sind diese Schwierigkeiten jedoch für Abklingzeiten von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-9}$ sec bei ungefähr 18 m

Wellenlänge noch nicht zu befürchten. Es wäre erwünscht gewesen, diese Analyse bei einer noch größeren Wellenlänge durchzuführen, um absolute Sicherheit darüber zu gewinnen. Technische Schwierigkeiten (begrenzte Länge der Meßbahn) haben das jedoch bis jetzt verhindert. Andererseits würde man durch die Verflachung der Kurve (Verwaschen der Minima) viel an Genauigkeit bei der Bestimmung der Minima verlieren, was wahrscheinlich das Feststellen kleiner Fehler, die durch die eventuelle Wahl einer zu kurzen Wellenlänge hervorgerufen werden könnten, erschweren würde. Zum Schluß soll bemerkt werden, daß für kürzere Abklingzeiten (z. B. bei Konzentrationsvergrößerungen) der Einebnungseffekt der Fluoreszenzkurven α_f der Duschinskyschen Theorie gemäß immer kleiner wird, was sowohl für $\lambda = 18$ m wie bei $\lambda = 9{,}48$ m gezeigt werden kann.

Zusammenfassung.

1. Eine eingehende Analyse der Experimentalkurven der Phasenverschiebungen als Funktion der Entfernung von den Kerr-Zellen für Fluoreszenz- und zerstreute Strahlung zeigte, daß in großer Annäherung die Duschinskysche allgemeine Theorie des Fluorometers richtig ist.

2. Die Gültigkeit des Exponential-Abklingungsgesetzes der Fluoreszenzstrahlung (Fluorescein in H_2O) wird wenigstens in großer Annäherung experimentell bestätigt, wenn man für eine nicht allzu hohe Frequenz (Abklingung innerhalb einer Periode) als Abklingzeit die doppelte gegenseitige Verschiebung der Minima geteilt durch die Lichtgeschwindigkeit annimmt.

3. Somit kann die Abklingzeit in großer Annäherung aus der Gleichung $\tau = 2X/c$ berechnet werden, wobei X die experimentell gefundene Verschiebung der Haupt- gegen die Fluoreszenzkurve bedeutet. Die von Weisskopf[1]) erhobenen Einwände gegen die Bestimmung der Abklingzeiten τ nach der Fluorometermethode haben hier keine Gültigkeit, da zur Erregung stets weißes Licht oder ein breites Band des Spektrums (Filter) benutzt worden ist.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Pieńkowski meinen aufrichtigen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit aussprechen.

[1]) V. Weisskopf, Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 97, 1933.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Einfluß der Konzentration der Farbstoffe und der Zähigkeit des Lösungsmittels auf die Fluoreszenzabklingzeit.

Von **W. Szymanowski** in Warschau.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1935.)

Es wurden Messungen der Abklingzeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen von verschiedenen Konzentrationen in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Unter Zugrundelegung des theoretisch gegebenen Zusammenhanges der Leuchtdauern mit den Auslöschungsvorgängen wurde aus den Messungen geschlossen, daß die Erklärung der Auslöschungsvorgänge durch einfache Stöße zweiter Art nur in wenigen Fällen genügen kann. Auch durch die Einführung der Wawilowschen „Wirkungssphäre" wird die Übereinstimmung der Theorie mit den Beobachtungen nicht in vollem Maße erreicht.

Die verbesserte Fluorometermethode[1]) erlaubt jetzt die Messung der Fluoreszenzabklingzeiten mit erhöhter Genauigkeit. Sie wurde in der vorliegenden Arbeit benutzt, teilweise um die von Gaviola gemessenen Werte nachzuprüfen, wie auch um neues Material bezüglich des

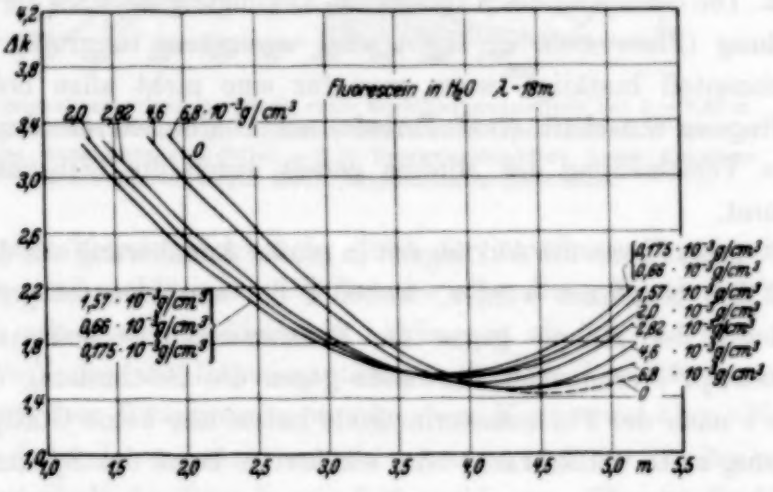


Fig. 1.

Konzentrationseinflusses der Farbstoffe, sowie auch der Zähigkeit des Mediums auf die Abklingzeit zu gewinnen. Die Meßanordnung war im allgemeinen gleich der in einer früheren Arbeit (l. c.) beschriebenen. Es soll hier nur betont werden, daß der elektrische Vektor des Erregungslichtstrahles, der vom zweiten Nicol N_2 (siehe die Fig. 1 der zitierten Arbeit) ausging, horizontal war. Bei Messungen der Isobutyl-

[1]) W. Szymanowski, ZS. f. Phys. **95**, 440, 1935.

Alkohol- und Glycerinlösungen waren N_2 und N_3 gekreuzt. Der Einfluß der Konzentration für Fluorescein in H_2O kann am besten in Fig. 1 für $\lambda = 18$ m verfolgt werden. Man sieht hier, daß mit wachsender Konzentration eine allmähliche Verschiebung der Kurvenminima näher zum Minimum der Hauptkurve erfolgt, dabei ist die Verkleinerung des Einebnungseffekts sehr merkbar, was im Einklang mit der Duschinsky-

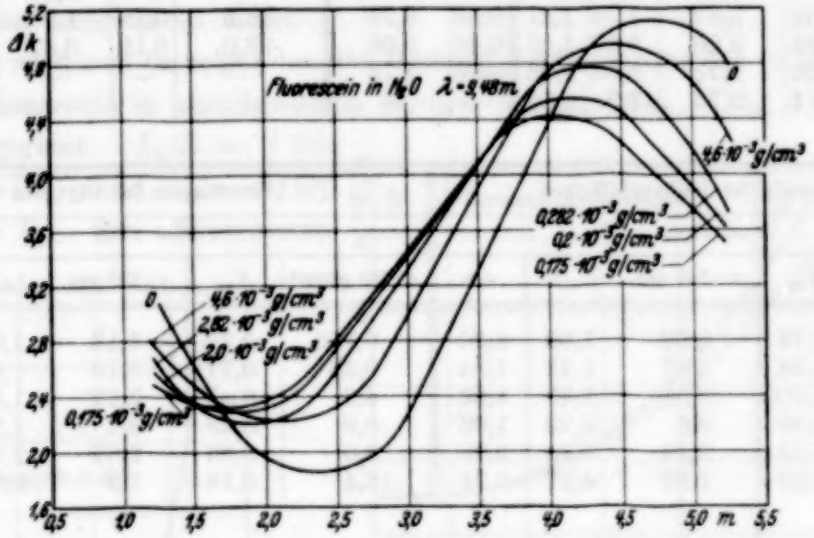


Fig. 2.

Fluorometertheorie[1]) steht. Noch deutlicher ist das bei der Wellenlänge $\lambda = 9{,}48$ m, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist. Für Fluorescein in Äthylalkohol, in Isobutylalkohol und in Glycerin ist der Kurvenverlauf qualitativ ähnlich wie der für wässerige Lösungen in Fig. 1 dargestellte.

Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit der Abklingzeit τ von der Konzentration von Fluorescein in Wasser, Äthylalkohol, Isobutylalkohol und Glycerin. L_0/L ist der reziproke Wert der von Wawilow[2]) für diese Konzentrationen gemessenen Ausbeuten, τ_0 die Abklingzeit bei maximaler Ausbeute. In allen Medien fällt die Abklingzeit mit wachsender Konzentration und mit abnehmender Ausbeute ab. Derselbe Effekt wurde von Gaviola[3]) für Fluorescein in Methylalkohollösungen verschiedener Konzentration gefunden.

Bekanntlich werden diese Auslöschungserscheinungen hauptsächlich durch die Wirkung von Stößen zweiter Art erklärt. Die anderen möglichen Ursachen, wie z. B. chemische Veränderungen, elektrolytische Dissoziationen

[1]) F. Duschinsky, ZS. f. Phys. **81**, 23, 1933. — [2]) S. I. Wawilow, ebenda **31**, 750, 1925. — [3]) E. Gaviola, ebenda **42**, 862, 1927.

Tabelle 1.

Fluorescein im Wasser							Fluorescein im Äthylalkohol				
$\lambda = 18$ m					$\lambda = 9{,}18$ m		$\lambda = 18$ m				
$c \cdot 10^3$ g/cm³	X_m	$\tau \cdot 10^9$ sec	L/L_0	τ_0/τ	X_m	$\tau \cdot 10^9$ sec	$c \cdot 10^3$ g/cm³	X_m	$\tau \cdot 10^9$ sec	L_0/L	τ_0/τ
0,175	0,76	5,07	1,00	1,00	0,68	4,26	2,1	0,76	5,07	1,00	1,00
0,66	0,76	5,07	1,04	1,00	—	—	7,0	0,58	3,87	1,47	1,31
1,57	0,69	4,6	1,45	1,1	—	—	11,0	0,32	2,13	2,23	2,38
2,00	0,58	3,87	1,76	1,31	0,56	3,73	16,6	0,18	1,2	4,76	4,22
2,82	0,49	3,26	2,57	1,55	0,46	3,06	23,0	0,12	0,67	9,1	7,6
4,6	0,26	1,73	5,56	2,93	0,26	1,73	—	—	—	—	—
6,8	0,11	0,73	13,9	6,95	—	—	—	—	—	—	—

Fluorescein im Isobutylalkohol					Fluorescein im Glycerin				
$\lambda = 17$ m					$\lambda = 17$ m				
$c \cdot 10^3$ g/cm³	X_m	$\tau \cdot 10^9$ sec	L_0/L	τ_0/τ	$c \cdot 10^3$ g/cm³	X_m	$\tau \cdot 10^9$ sec	L_0/L	τ_0/τ
0,37	0,76	5,07	1,02	1,00	0,115	0,77	5,13	1,02	1,00
4,47	0,58	3,87	1,19	1,34	0,36	0,77	5,13	1,00	1,00
6,0	0,50	3,33	1,73	1,52	4,6	0,55	3,67	1,51	1,4
7,4	0,39	2,6	2,22	1,95	6,9	0,48	3,2	1,93	1,6
9,0	0,32	2,13	3,23	2,38	9,0	0,40	2,67	2,5	1,92
10,9	0,28	1,87	4,87	2,71	12,4	0,18	1,2	3,85	4,27

und spezifische Resonanzwirkungen, werden im folgenden außer acht gelassen, da sie quantitativ schwer zu überblicken sind. Nach einer nicht veröffentlichten Theorie von Jabłoński[1]) und unabhängig davon von Wawiłow[2]) muß bei konstanter Temperatur folgende lineare Abhängigkeit des reziproken Wertes der Abklingzeit τ von der Konzentration des Farbstoffs c und der Zähigkeit η bestehen:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \text{Const}\,\frac{c}{\eta}, \tag{1}$$

wobei

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{L_0}{L} \tag{2}$$

ist.

Gleichung (1) bleibt auch bestehen, wenn man, wie Frank und Wawiłow später[3]) angegeben haben, anstatt der kinetischen Sphäre des angeregten

[1]) A. Jabłoński, Dissertation 1928, Universität in Warschau, nicht veröffentlicht. — [2]) S. I. Wawiłow, ZS. f. Phys. **53**, 665, 1929. — [3]) J. M. Frank u. G. J. Wawiłow, ZS. f. Phys. **69**, 100, 1933.

Moleküls eine sogenannte „Wirkungssphäre" ω einführt. Es geht dann nur die Gleichung (2) in

$$\frac{\tau_0}{\tau} e^{\omega N c} = \frac{L_0}{L} \tag{3}$$

über, wobei N die Zahl der löschenden Moleküle in 1 g Substanz bedeutet. Bei den oben angeführten Gleichungen wurde angenommen, daß jeder Stoß zwischen den angeregten und den übrigen Molekülen der gelösten Substanz auslöschend wirkt.

Es wird nun im folgenden die Prüfung der Linearität der Gleichung (1) für Fluorescein in verschiedenen Medien durchgeführt. Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit $L_0/L = f(c)$ (Kurve W_1) und $\tau_0/\tau = f(c)$ (Kurve T_1) für Fluorescein in Wasser. Wir sehen, daß beide Kurven keinen linearen Verlauf haben. Auch für Äthylalkohol-Fluoresceinlösungen (Fig. 4) haben beide Kurven einen Verlauf, der stark vom linearen abweicht. Besser in dieser Beziehung, wenigstens für kleinere Konzentrationen, sind die Kurven für Fluorescein in Isobutylalkohol (Fig. 5) und in Glycerinlösungen (Fig. 6).

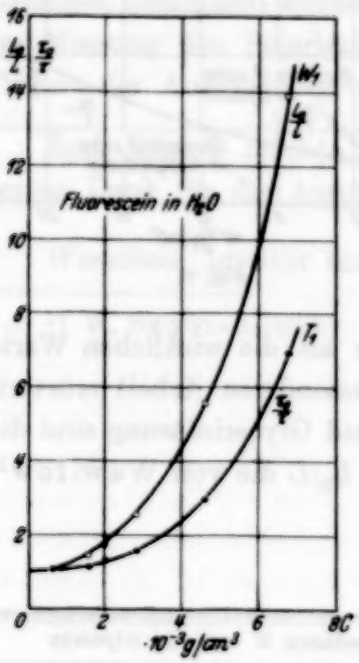


Fig. 3.

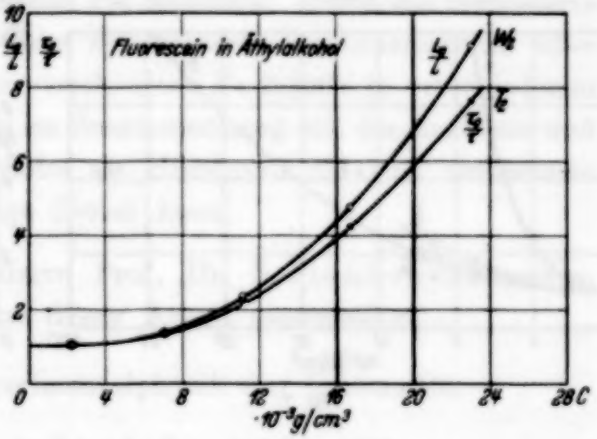


Fig. 4.

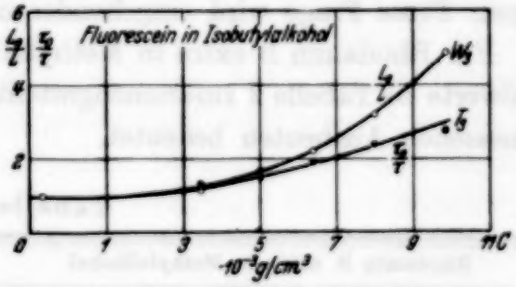


Fig. 5.

Aus Gleichung (1) ersehen wir, daß die Gerade $\tau_0/\tau = f(c, \eta)$ ihre Neigung gegen die Abszissenachse in Abhängigkeit von der Zähigkeit η des Mediums ändern muß. Fig. 7 zeigt die zusammengestellten $\tau_0/\tau = f(c, \eta)$-

Kurven. Daraus kann man ersehen, daß die Neigungswinkel der Kurven T_2, T_3, T_4 (für kleine Konzentrationen c) für Äthyl-, Isobutylalkohol- und Glycerinlösungen sehr wenig voneinander verschieden sind, trotz des großen Unterschiedes in der Zähigkeit dieser Medien. Dagegen weicht die $\tau_0/\tau = f(c, \eta)$-Kurve für Wasserlösungen vollkommen in ihrem Verlauf von den drei anderen ab. Dabei muß noch bemerkt werden, daß die Werte der Glycerinlösungskurve T_4 wahrscheinlich wegen des Einflusses der Polarisation auf

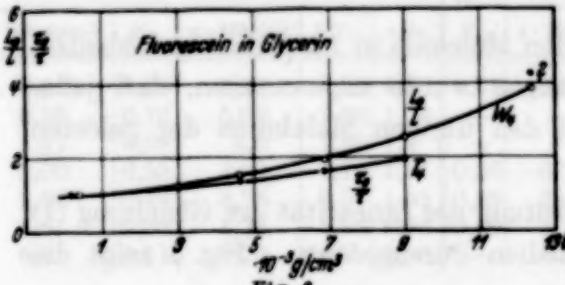


Fig. 6.

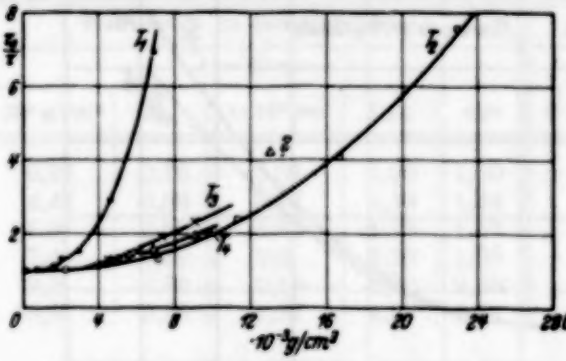


Fig. 7.

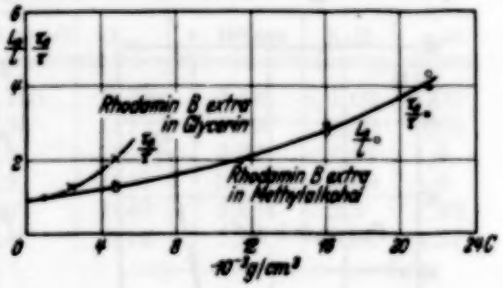


Fig. 8.

die Messungen der Abklingzeit etwas niedriger als die wirklichen Werte liegen. Diese Frage wird eingehender in einer besonderen Arbeit erörtert.

Für Rhodamin B extra in Methylalkohol- und Glycerinlösung sind die Meßwerte in Tabelle 2 zusammengestellt, wobei L_0/L die von Wawiłow[1]) gemessenen Ausbeuten bedeutet.

Tabelle 2.

Rhodamin B extra in Methylalkohol					Rhodamin B extra in Glycerin			
$c \cdot 10^3$ g/cm³	X_m	τ	τ_0/τ	L_0/L	$c \cdot 10^3$ g/cm³	X	τ	τ_0/τ
1,00	0,36	2,4	1,00	1,00	0,04	0,71	4,73	1,0
4,7	0,27	1,8	1,33	1,24	0,19	0,71	4,73	1,0
11,4	0,18	1,2	2,0	2,0	1,9	0,69	4,6	1,03
16,0	0,12	0,8	3,0	2,78	2,42	0,54	3,6	1,31
21,5	0,09	0,6	4,0	4,35	4,85	0,35	2,33	2,03

Aus Fig. 8 ist zu ersehen, daß für die Rhodamin B extra in Methylalkohollösungen die Kurven τ_0/τ und L_0/L wenigstens für kleine Konzen-

[1]) S. I. Wawiłow, l. c.

trationen des Farbstoffs nahezu linear sind und innerhalb der Fehlergrenzen koinzidieren. Die $\tau_0/\tau = f(c)$-Kurve für Glycerinlösungen weicht dagegen viel mehr von der Linearität ab.

Obwohl in der vorliegenden Arbeit nicht genug Material für wirklich quantitative Schlüsse vorhanden ist, kann man doch zusammenfassend sagen, daß die Erklärung der Auslöschungsvorgänge durch eine Theorie der einfachen Stöße zweiter Art nur in wenigen Fällen genügend sein kann. Die Einführung der „Wirkungssphäre", die in einigen Fällen [siehe auch Auslöschung der Uraninfluoreszenz durch K J[1])] gute Dienste leisten kann, erklärt doch nicht die Abweichungen von $\tau_0/\tau = f(c)$ von der Linearität, sowie auch den Einfluß der Zähigkeit des Mediums. Durch die verbesserte Fluorometermethode kann aber jetzt systematisch Versuchsmaterial über das Verhalten der Abklingzeit für verschiedene Farbstoffe in verschiedenen Lösungen gesammelt werden, was im Zusammenhang mit der Ausbeute und der Messung des Polarisationsgrades als Hilfsquelle für eine verbesserte Theorie der Auslöschungsvorgänge dienen kann.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski meinen besten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit aussprechen.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

[1]) W. Szymanowski, Bull. de l'Acad. Pol. (A) **34**, 1935.

Einfluß der Rotation der Moleküle auf die Messungen der Abklingzeit der Fluoreszenzstrahlung.

Von **W. Szymanowski** in Warschau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1935.)

Es wurden die Voraussagen der Jabłońskischen Theorie der Abklingung der Fluoreszenz von Lösungen geprüft. Es wurde im Einklang mit der Theorie festgestellt: Ist die Fluoreszenzstrahlung polarisiert, so hängt die Abklingzeit von der Schwingungsrichtung der untersuchten Fluoreszenzstrahlungskomponente ab. Die Abklingzeit der zur Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung parallel schwingenden Komponente ist kürzer als diejenige der senkrechten Fluoreszenzintensitätskomponente. Die Abklingzeiten hängen vom Depolarisationsgrade des Fluoreszenzlichtes ab (Fig. 3). Die Messungen wurden mit einer verbesserten Fluorometermethode an dünnflüssigen, zähen und festen Farbstofflösungen ausgeführt. Die Messungen an Fluorescein in Glycerin-Wasserlösungen scheinen dafür zu sprechen, daß nicht nur die Abklingzeiten, sondern auch die wahre Lebensdauer der Moleküle im erregten Zustand vom Lösungsmittel abhängt.

Die ersten Messungen[1]) der Abklingzeiten von Fluorescein im Wasser und in Glycerinlösung mit der verbesserten Fluorometermethode[2]) haben überraschende Resultate geliefert. Es zeigte sich nämlich, daß die Abklingzeit für Fluorescein in Wasser von der in Glycerinlösung verschieden ist, und zwar wurde $\tau = (4{,}13 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-9}$ sec für eine Glycerinlösung von der Konzentration $c = 0{,}115 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3, während für eine wässerige Lösung von der Konzentration $c = 0{,}175 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3 $\tau = (5{,}07 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-9}$ sec gefunden wurde. Dies war um so erstaunlicher, als bei den genannten Konzentrationen gemäß den Messungen von Wawiłow[3]) die Fluoreszenzausbeute für Fluorescein in beiden Medien die gleiche sein sollte. Im allgemeinen ist die Ausbeute in Wasser etwas kleiner[4]) als diejenige in Glycerin, also wäre auch τ kleiner anstatt größer zu erwarten, im Gegensatz zum Meßergebnis. Die Apparatur war dieselbe wie sie in einer früheren Arbeit beschrieben ist, sie ist schematisch in Fig. 1 dargestellt, wobei $N_1 N_2 N_3 N_4$ die paarweise gegeneinander gekreuzten Nicols und $K_1 K_2$ die Kerr-Zellen bedeuten. K' ist der Soleilsche Kompensator mit Szivessischer Platte S. Bei der Messung der Abklingzeit wurden wie zuvor zwei Kurven aufgenommen (Phasendifferenz als Funktion der Entfernung

---

[1]) Eine vorläufige Mitteilung gemeinsam mit A. Jabłoński erschien in Nature **135**, 582, 1935. — [2]) W. Szymanowski, ZS. f. Phys. **95**, 440, 1935. — [3]) S. I. Wawiłow, ZS. f. Phys. **31**, 750, 1925. — [4]) S. Szczeniowski, C. R. Soc. pol. Phys. **1**, 54, 1927.

des Troges T von K_1 und K_2). Die erste Kurve für einen zeitlosen Prozeß (Zerstreuung an Papier an Stelle von T), die zweite für die Fluoreszenzstrahlung der im Trog T befindlichen untersuchten Substanz. Aus der Verschiebung der Minima beider Kurven werden die Abklingzeiten berechnet. Dabei muß bemerkt werden, daß die Messung in horizontaler Lage des elektrischen Vektors des aus N_2 austretenden Lichtstrahles (parallel zur Einfallsebene N_2ZT, wobei die Einfallswinkel ungefähr 60^0 betrugen)

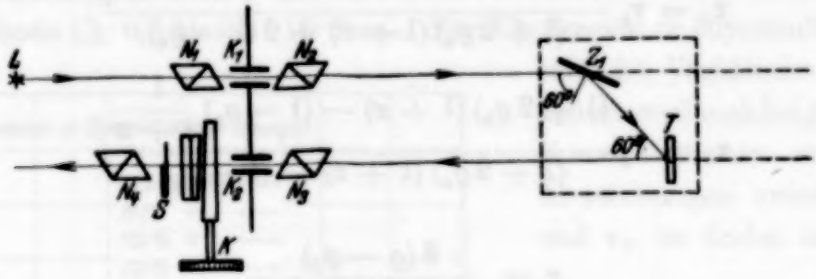


Fig. 1. Fluorometeranordnung.

ausgeführt wurde, da in dieser Weise größere Intensitäten der Fluoreszenzstrahlung zu erreichen waren. Die obengenannten, mehrfach wiederholten Resultate der großen Verschiedenheit der Abklingzeiten in Wasser und Glycerin wurden bei einer zu N_2 parallelen Lage des Nicols N_3 erreicht ($N_{||}$). Wenn aber die Nicols N_2 und N_3 gekreuzt waren (N_+), dann fand man zwar denselben Wert für die Abklingzeit von Fluorescein in wässeriger Lösung wie zuvor, für die Glycerinlösung erhöhte sich aber der Wert der Leuchtdauer von $(4{,}13 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-9}$ sec auf $(5{,}07 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-9}$ sec.

Die diesen Effekt erklärende Theorie wurde von Jabłoński[1]) ausgearbeitet und wird in Kürze im folgenden dargestellt werden, wobei die Abklingungen der Intensitätskomponenten parallel und senkrecht zum elektrischen Vektor $I_{||}$ bzw. I_+ bezeichnet sind.

Wir haben die folgenden Gleichungen:

$$I_{||} = \frac{I_{0\,||}}{3}\left[1 + 2\varrho_0 + 2(1-\varrho_0)\, e^{-\frac{3(\varrho-\varrho_0)}{\tau(1-\varrho)(1+2\varrho_0)}t}\right] e^{-\frac{t}{\tau}}, \qquad (1)$$

$$I_+ = \frac{I_{0\,||}}{3}\left[1 + 2\varrho_0 - (1-\varrho_0)\, e^{-\frac{3(\varrho-\varrho_0)}{\tau(1-\varrho)(1+2\varrho_0)}t}\right] e^{-\frac{t}{\tau}}, \qquad (2)$$

wo ϱ = Depolarisationsgrad, ϱ_0 = Depolarisationsgrad für nicht rotierende Moleküle.

Aus Gleichung (1) und (2) sehen wir, daß sowohl die Strahlungsintensität $I_{||}$ wie auch I_+ eine Summe bzw. Differenz zweier Exponentialfunk-

[1]) A. Jabłońsky, ZS. f. Phys. **95**, 53, 1935.

tionen ist. Für eine Intensitätskomponente, die einen Winkel $54{,}72^0$ mit $I_{0\,||}$ bildet, fallen die zweiten Exponentialglieder weg und wir haben für diese Intensität das normale Exponentialabklingungsgesetz. Diese Intensitätskomponente ist also „rotationsunempfindlich".

Aus den Gleichungen (1) und (2) werden die mittleren Abklingzeiten für $I_{||}$ und I_+ abgeleitet und man erhält:

$$\tau_{||} = \tau_0 \frac{(1+2\varrho_0)(1+x) + 2(1-\varrho_0)\dfrac{1}{1+x}}{(1+2\varrho_0)(1+x) + 2(1-\varrho_0)}, \tag{3}$$

$$\tau_{+} = \tau_0 \frac{(1+2\varrho_0)(1+x) - (1-\varrho_0)\dfrac{1}{1+x}}{(1+2\varrho_0)(1+x) - (1-\varrho_0)}, \tag{4}$$

wobei

$$x = \frac{3(\varrho-\varrho_0)}{(1-\varrho)(1+2\varrho_0)}$$

für

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= \varrho_0, \quad x = 0 \\ \varrho &= 1, \quad x = \infty \end{aligned}\right\} \quad \tau_{||} = \tau_{+} = \tau_0.$$

Aus Gleichung (3) und (4) ist zu ersehen, daß die Zeiten $\tau_{||}$ (parallel zum elektrischen Vektor der erregenden Strahlung) und τ_+ (senkrecht zum elektrischen Vektor) für Medien, die polarisierte Fluoreszenzstrahlung $\varrho \neq 1$ zeigen, keineswegs gleich τ_0 der „wahren Abklingzeit" sind, und zwar wird im allgemeinen $\tau_{||}$ etwas mehr als τ_+ von τ_0 verschieden für verhältnismäßig kleine Zähigkeiten des Mediums sein.

Tabelle 1.

Fluorescein in Isobutylalkohol					Fluorescein in Glycerin				
$c \cdot 10^3$ g/cm³	$N_{||}$		N_+		$c \cdot 10^3$ g/cm³	$N_{||}$		N_+	
	$X_{||}$ m	$\tau_{||} \cdot 10^9$ sec	X_+ m	$\tau_+ \cdot 10^9$ sec		$X_{||}$ m	$\tau \cdot 10^9$ sec	X_+ m	$\tau_+ \cdot 10^9$ sec
0,037	0,68	4,53	0,76	5,07	0,115	0,62	4,13	0,77	5,13
0,47	0,54	3,6	0,58	3,87	0,36	0,62	4,13	0,77	5,13
6,0	0,50	3,33	0,50	3,33	4,6	0,46	3,07	0,55	3,67
7,4	0,36	2,4	0,39	2,6	6,9	0,36	2,4	0,48	3,2
9,0	0,34	2,26	0,32	2,13	9,0	0,26	1,73	0,40	2,67
					12,4	0,18	1,2	0,18	1,2

Wir können experimentell ϱ entweder durch Konzentrationsänderungen oder aber durch Variation der Zähigkeit verändern. Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit von $\tau_{||}$ (Nicols $N_2\,N_3$ parallel) und τ_+ (Nicols $N_2\,N_3$ gekreuzt) von der Konzentration c der Fluorescein in Isobutylalkohol- oder Glycerin-

lösungen. ($X_+ m$ bedeutet den Abstand der Minima der Haupt- und der Fluoreszenzkurve). Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß man bei Isobutylalkohollösungen nur für die kleinste Konzentration $c = 0{,}037 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ einen Unterschied zwischen $\tau_{||}$ und τ_+ finden kann, der außerhalb der Meßfehler $\pm 0{,}2 \cdot 10^{-9}$ sec liegt. In Wirklichkeit wurde für diese Konzentration ein kleiner Polarisationsgrad experimentell nachgewiesen. Durch Erhöhung der Konzentration (Verkleinern des Polarisationsgrades) werden auch die Abweichungen kleiner und fallen in die Grenzen der Versuchsfehler der Methode ($\pm$ 0,2 bis 0,3 · 10^{-9} sec). Für Fluorescein in Glycerinlösungen sind die Verhältnisse schon anders, weil auch bei größeren Konzentrationen merkbare Abweichungen zwischen $\tau_{||}$ und τ_+ zu finden sind und erst bei den höchsten Konzentrationen $\tau_{||} = \tau_+$ wird. Das bei diesen Versuchen verwendete Glycerin war ein normales handelsübliches Produkt.

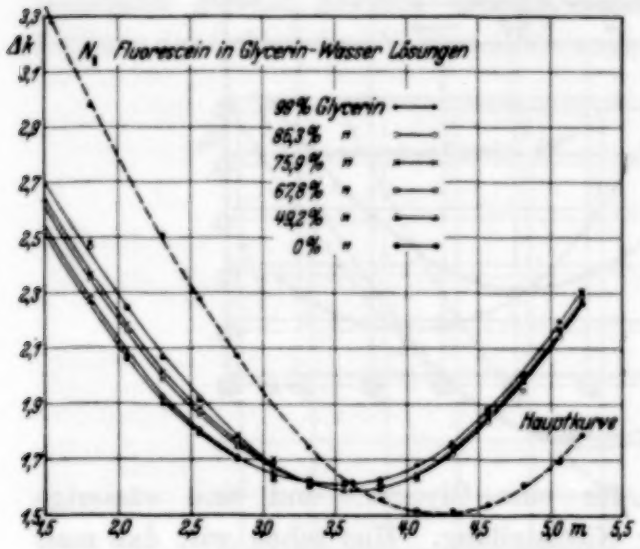


Fig. 2.

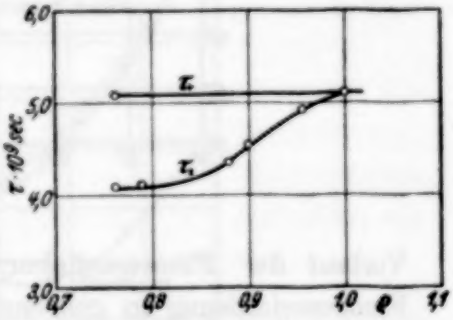


Fig. 3. $\tau_{||}$ und τ_+ als Funktionen des Depolarisationsgrades ϱ.

Für Messungen von τ mit veränderlicher Zähigkeit wurde doppelt destilliertes Glycerin der Schering-Kahlbaum A.-G. verwendet. Dies Glycerin war auch nicht vollkommen wasserfrei (spez. Gew. 1,23) und die Fluoresceinlösung wies daher einen viel kleineren Polarisationsgrad (ungefähr 14 %) als der aus den Messungen anderer Autoren[1]) zu erwartende auf. Seine Zähigkeit und auch sein Polarisationsgrad waren jedoch genügend, um die gesuchten Effekte nachweisen zu können. Fig. 2 zeigt den Verlauf der Fluoreszenzkurven (Phasendifferenz als Funktion der Entfernungen des Troges T von K_1 und K_2) in Abhängigkeit von den Glycerin-gewichtsprozenten) für parallele Nicolstellungen. Wir sehen, wie sich

[1]) S. I. Wawilow u. W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 135, 1923; Mitra, Indian Journ. of Phys. **8**, 171, 1933.

die Kurven mit wachsendem Wassergehalt allmählich nach links verschieben. Tabelle 2 gibt uns die aus diesen Verschiebungen errechneten Abklingzeiten, wobei zu bemerken ist, daß die gemessenen Depolarisationsgrade[1]) nur als Näherungswerte betrachtet werden dürfen, weil die Zimmertemperaturen, bei denen sie gemessen wurden, nicht vollkommen den Temperaturen entsprachen, bei denen die Abklingzeiten bestimmt waren. Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit $\tau_{||} = f(\varrho)$. Fig. 4 gibt uns den

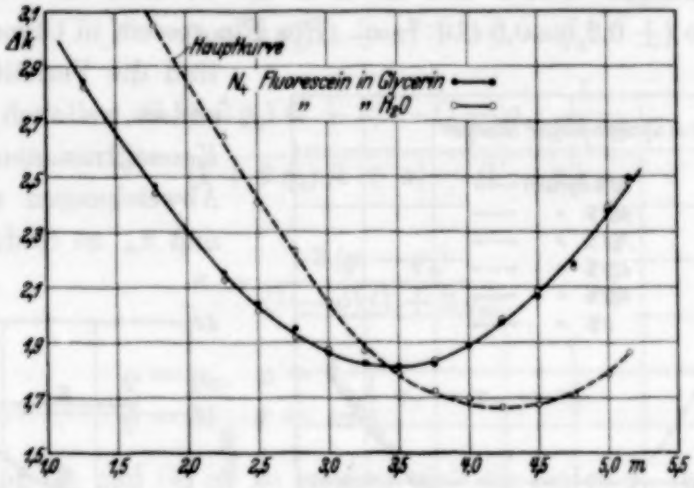


Fig. 4.

Verlauf der Fluoreszenzkurve für eine Glycerin- und eine wässerige Fluoresceinlösung in gekreuzter Nicolstellung. Hier sehen wir, daß man innerhalb der Meßfehler die Kurven als identisch betrachten kann, also beide Lösungen haben dieselbe Abklingzeit $\tau_+ = (5{,}07 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-9}$ sec. $\tau_+ = f(\varrho)$ ist in Fig. 3 eingetragen.

Tabelle 2. Fluorescein in Glycerin-Wasserlösungen.

Fluorescein-Konzentration c	Gewichtsprozent Glycerin	$X_{||}$ m	$\tau_{||} \cdot 10^9$ sec	ϱ
$1 \cdot 10^{-5}$ g/cm³	99	0,61	4,07	0,76
$1 \cdot 10^{-5}$	86,3	0,61	4,07	0,79
$1 \cdot 10^{-5}$	75,9	0,65	4,33	0,88
$1 \cdot 10^{-5}$	67,8	0,68	4,53	0,90
$1 \cdot 10^{-5}$	49,2	0,74	4,93	0,96
$1 \cdot 10^{-5}$	0,0	0,76	5,07	1,00

Wären die wahren Leuchtdauern τ_0 vom Lösungsmittel unabhängig, so wären die kleinen Unterschiede (innerhalb der Meßfehler) zwischen den

[1]) Ich möchte an dieser Stelle Frl. A. Wrzesińska für die Messungen der Polarisationsgrade meinen besten Dank aussprechen.

Abklingzeiten für Fluorescein in Wasser und Glycerin bei gekreuzter Nicolstellung unerklärlich, da nach Gleichung (4) τ_+ auch von τ_0 verschieden sein soll. Wenn aber τ_0 für Glycerin doch etwas kleiner als τ_0 in Wasser wäre, so könnte man die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment für die gekreuzte Nicolstellung erklären. Andererseits wissen wir aus der Jabłońskischen Theorie, daß τ_0 für polarisiertes Fluoreszenzlicht dann gefunden werden kann, wenn die Nicols $N_2 N_3$ einen Winkel von ungefähr 55^0 mit einander bilden. In unserem Falle ist aber, aus Intensitätsgründen, wie schon oben erwähnt, der elektrische Vektor des erregenden Lichtes horizontal gestellt gewesen (parallel zur Einfallsebene $N_2 Z T$). Diese Stellung des elektrischen Vektors sowie auch die gesamte Versuchsanordnung,

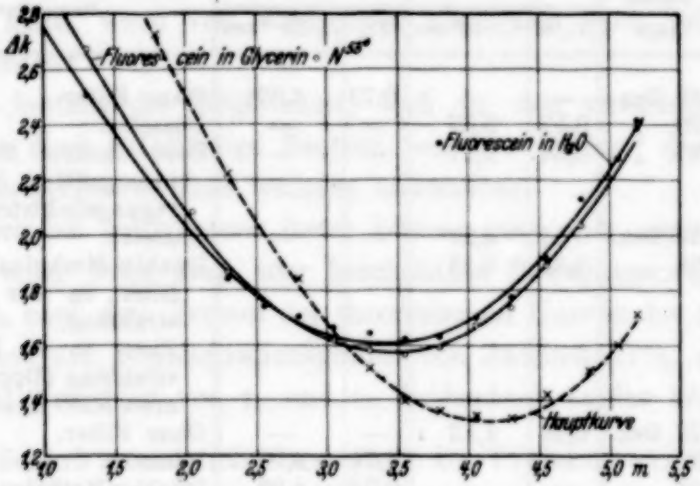


Fig. 5.

wie z. B. die Einfallswinkel gegen Z und gegen T, die ungefähr 60^0 betrugen, hatte aber zur Folge, daß die Symmetriebedingungen, auf denen die Gleichungen (3) und (4) aufgebaut sind, nicht vollkommen erfüllt waren und der Winkel von 55^0 nicht der absolut richtige „rotationsunempfindliche Winkel" war, um τ_0 zu bestimmen. Trotzdem wurden, um die Verhältnisse wenigstens qualitativ überblicken zu können, weil die Apparatur aus äußeren Gründen nicht zweckmäßig umgebaut werden konnte, Messungen mit einem Winkel der Nicols N_2 und N_3 von ungefähr 55^0 durchgeführt. Fig. 5 zeigt die beiden Fluoreszenzkurven. Sie weisen eine deutliche Minimaverschiebung gegeneinander auf, aus der sich $\tau_0 = (4{,}53 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-9}$ sec für Glycerinlösung (für die wässerige Lösung blieb $\tau = (5{,}07 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-9}$ wie zuvor) berechnen läßt. Wenn wir diesen Wert für Fluorescein im nicht vollkommen wasserfreien Glycerin als naheliegend zu τ_0 annehmen würden, so wären die Forderungen der Jabłońskischen Theorie in großer Annäherung

erfüllt. Um quantitative Schlüsse ziehen zu können, müßte allerdings noch mehr experimentelles Material auch für die vertikale Lage des elektrischen Vektors gesammelt werden und es müßte die Apparatur, die nicht für diesen speziellen Effekt gedacht war, zweckmäßig umgebaut sein, was aus äußeren Gründen nicht möglich war.

Es sei hier auch bemerkt, daß sich für Rhodamin B extra ein ähnlicher Effekt nachweisen läßt, da man für eine Glycerinlösung von der Konzentration $c = 0{,}04 \cdot 10^{-3}$ g/ccm, für $N_{||}$ $\tau_{||} = (3{,}87 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-9}$ sec und für N_+ $\tau_+ = (4{,}73 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-9}$ sec findet.

Tabelle 3.

Substanz	Datum 1934	$N_{||}$		N_+		Bemerkungen
		$X_{||}$ m	$\tau_{||} \cdot 10^9$ sec	X_+	$\tau_+ \cdot 10^{-9}$ sec	
Fluorescein in fester Zuckerlösung	19. Dez.	—	—	0,73	4,87	Ohne Filter.
	20. „	0,58	3,87	—	—	Dasselbe.
	21. „	0,64	4,27	—	—	Sehr dunkles Methylenblaulösungsfilter in dem Erregungslichtstrahl.
	21. Dez.	0,64	4,27	—	—	Dasselbe.
	22. „	0,62	4,13	—	—	Dunkles Methylenblaulösungsfilter in der Erregungsstrahlung. Gelbgrünes Filter in die Fluoreszenzstrahlung (Durchlässig von etwa 5000 Å ab.
	22. Dez.	0,62	4,13	—	—	Ohne Filter.
	23. „	—	—	0,74	4,93	Dasselbe.
	23. „	—	—	0,74	4,93	Dunkles Methylenblaulösungsfilter (Erregung). Gelbgrünes Filter (Fluoreszenz).
	23. Dez.	—	—	0,76	5,07	Dasselbe.
	23. „	—	—	0,76	5,07	Ohne Filter.
	24. „	0,61	4,07	—	—	Dasselbe.
	24. „	0,61	4,07	—	—	Dunkles Methylenblaulösungsfilter (Erregung). Gelbgrünes Filter (Fluoreszenz).
Rhodamin B extra in fester Zuckerlösung	19. Dez.	—	—	0,71	4,73	
	20. „	0,58	3,87	—	—	Ohne Filter.

Es wurden auch Versuche mit Fluorescein- und Rhodamin B extra Zuckerphosphoren[1]) durchgeführt, um zu sehen, ob der Effekt auch in fester Lösung bestehen würde. Schon die ersten Messungen zeigten, daß

[1]) Für die Vorbereitung der Zuckerphosphore bin ich Dr. Starkiewicz zu Dank verpflichtet.

ein Effekt merkwürdigerweise dieselbe Größenordnung wie bei den Glycerinlösungen hatte. Da man eine Fälschung der Resultate durch Streuung am festen Medium in paralleler Stellung der Nicols in Verdacht hatte, wurden die Messungen mit verschiedenen Filterkombinationen, die wenigstens zum größten Teil diese mögliche Fehlerquelle herunterdrückten, durchgeführt. Tabelle 3 zeigt das Ergebnis dieser Messungen. Wir sehen, daß die Mittelwerte für $\tau_{||} = (4{,}12 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-9}$ sec und $\tau_{+} = (4{,}97 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-9}$ sec nicht mehr in den Fehlergrenzen liegen können. Der Einfluß der Filter setzte die beobachtete Intensität ungefähr auf den zehnten Teil herunter. Wenn also der Effekt durch Streuung am festen Medium hervorgerufen wäre, wären ja doch größere Unterschiede in den Messungen zu bemerken gewesen, als die in Tabelle 3 angegebenen. Der Effekt in festen Lösungen kann, wenn von Streuungen abgesehen wird, folgendermaßen erklärt werden:

1. Es besteht die Möglichkeit, daß in den untersuchten Zuckerphosphoren doch halbflüssige Zentren bestehen können; dann wäre aber die Jabłoński-Theorie ohne weiteres anwendbar.

2. Auch bei vollkommen fester Lösung zeigt sich, wenn nur für die Moleküle eine, wenn auch sehr beschränkte Bewegungsmöglichkeit vorhanden ist, nach dem Verlauf der theoretischen Kurven der Abklingzeiten als Funktion des Depolarisationsgrades von Jabłoński [1]), daß doch ein meßbarer Unterschied von $\tau_{||}$ und τ_{+} beobachtet werden könnte.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. Pieńkowski meinen besten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit aussprechen.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

[1]) A. Jabłoński, l. c.

Über das Verhalten des Brechungsindex der Röntgenstrahlen bei streifendem Austritt aus einem Prisma.

Von **G. Orbán** in Pécs (Ungarn).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1935.)

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Theorie des Durchganges von Röntgenstrahlen durch ein absorbierendes Prisma entwickelt. Es wird gezeigt, daß eine Winkelabhängigkeit des Brechungsindex nur bei streifendem Eintritt zu erwarten ist und daß auch in diesem Falle der Brechungsindex für die hintere Fläche des Prismas konstant ist. Bei streifendem Austritt zeigt die Größe $\delta = 1 - n$ für die hintere Fläche eine nur sehr geringfügige Zunahme. Im zweiten Teil werden die Messungen an einem Kalkspatprisma bei streifendem Austritt mitgeteilt. Der Brechungsindex wurde — in Übereinstimmung mit der Theorie — konstant gefunden. Es wurde bei Kalkspat für die Wellenlänge $CuK\alpha_1$ $\delta = (8{,}73 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-6}$ und für die Wellenlänge $CuK\alpha_2$ $\delta = (8{,}78 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-6}$ gemessen. — Die Annahme von F. Jentzsch und H. Steps, daß die von ihnen bei streifendem Austritt gefundene Winkelabhängigkeit an einem Glasprisma in Übereinstimmung mit der Theorie sei, ist unrichtig, da der Strahlenweg bei absorbierenden Körpern irreversibel und die verwendete Formel für den umgekehrten Strahlengang gültig ist.

Vor einiger Zeit habe ich theoretisch nachgewiesen[1]), daß im Winkelbereiche der sogenannten Totalreflexion der Röntgenstrahlen der Brechungsindex $n = 1 - \delta$ für Röntgenstrahlen beträchtliche Änderungen zeigt. Bei den damals ausgeführten Experimenten an einem Glasprisma konnte ich jedoch die Brechung der Röntgenstrahlen im Reflexionsbereiche nicht realisieren und es gelang nur — in Übereinstimmung mit der Theorie —, die Gültigkeit des Snelliusschen Brechungsgesetzes für größere Glanzwinkel als $\varepsilon_0 = \sqrt{2\,\delta}$-Grenzwinkel zu bestätigen.

Kurz nach meiner Veröffentlichung erschien eine vorläufige Mitteilung von Jentzsch und Steps[2]) in den Naturwissenschaften, in der mitgeteilt wurde, daß es ihnen gelungen sei, die von mir vorhergesagte Winkelabhängigkeit des Brechungsindex der Röntgenstrahlen experimentell nachzuweisen und daß die Resultate in quantitativer Übereinstimmung mit der von mir für Röntgenstrahlen modifizierten Kettelerschen Gleichung seien.

Aus der unlängst mitgeteilten ausführlichen Arbeit[3]) ist zu ersehen, daß Jentzsch und Steps die experimentelle Prüfung der theoretisch zu erwartenden Winkelabhängigkeit nicht wie ich bei streifendem Eintritt,

[1]) G. Orbán, ZS. f. Phys. **85**, 741, 1933. — [2]) F. Jentzsch u. H. Steps, Naturwissensch. **21**, 883, 1933. — [3]) F. Jentzsch u. H. Steps, ZS. f. Phys. **91**, 151, 1934.

sondern bei streifendem Austritt durchgeführt haben, d. h. sie haben die Brechung aus Glas (optisch dünneres Medium) in Luft austretender Röntgenstrahlen untersucht. Beim Vergleich mit der Theorie haben sie dann stillschweigend angenommen, daß der Strahlenweg aus dem optisch dünneren Medium in das optisch dichtere umkehrbar sei, mit anderen Worten, sie haben vorausgesetzt, daß wenn i der Einfallswinkel und r der Brechungswinkel ist, falls die Röntgenstrahlen aus Glas in Luft treten, bei dem Einfallswinkel r, ϑ falls die Röntgenstrahlen aus Luft in das Prisma dringen, der Brechungswinkel der vorherige Einfallswinkel i sei. *Doch ist dieses einfache Reversibilitätsgesetz der geometrischen Optik für absorbierbare Strahlen ungültig* und wir wollen hier unter anderem zeigen, daß im Falle des streifenden Austritts im Gegensatz zu dem experimentellen Befunde von Jentzsch und Steps die Theorie der inhomogenen Wellen eine geringfügige — experimentell kaum nachweisbare — *Zunahme* der brechenden Kraft mit wachsendem Einfallswinkel vorschreibt.

1. Teil. Die Theorie des Durchganges von Röntgenstrahlen durch ein absorbierendes Prisma.

Die Theorie des Durchganges des Lichtes durch ein absorbierendes Prisma wurde zuerst von Voigt[1]), dann von Drude[2]) und Lorentz[3]) entwickelt. Doch wurde die Theorie, um die komplizierten Verhältnisse zu vereinfachen, von Voigt für senkrechten Einfall, von Drude und Lorentz für sehr kleine Prismenwinkel spezialisiert. Da man aber bei der Untersuchung der Brechung der Röntgenstrahlen Prismen mit größerem brechenden Winkel (vorteilhaft mit 90^0) verwendet und, um beträchtliche Abweichungen zu erhalten, beinahe streifenden Eintritt [ein Kunstgriff, mit dessen Hilfe es Siegbahn, Larsson und Waller[4]) zuerst gelang, die Brechung der Röntgenstrahlen nachzuweisen] oder Austritt[5]) wählt, so sind die Formeln von Voigt, Drude und Lorentz ins Röntgengebiet nicht zu übersetzen und man muß die spezielle Theorie hierfür von Anfang an entwickeln.

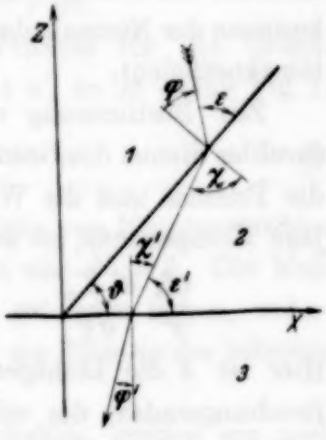


Fig. 1.

[1]) W. Voigt, Wied. Ann. **24**, 144, 1885. — [2]) P. Drude, ebenda **42**, 666, 1891. — [3]) H. A. Lorentz, ebenda **46**, 244, 1892. — [4]) A. Larsson, M. Siegbahn, I. Waller, Naturwissensch. **52**, 1212, 1924. — [5]) H. E. Stauss, Phys. Rev. **36**, 1101, 1930.

Es sei nun die brechende Kante des Prismas parallel mit der Y-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems und die hintere Ebene des Prismas falle in die XY-Ebene dieses Koordinatensystems. Der Brechungswinkel des Prismas sei ϑ. Es falle nun eine ebene Welle auf die Vorderfläche des Prismas unter dem Einfallswinkel φ, und die Einfallsebene sei die XZ-Ebene. Ist die einfallende Welle homogen, d. h. fallen die Ebenen gleicher Phase und gleicher Amplitude zusammen, so wird diese Welle nach dem Durchgang aus dem Medium 1 in das absorbierende Medium 2 des Prismas inhomogen und bleibt nach dem Austritt aus dem Prisma in das dritte Medium auch dann inhomogen, wenn dies Medium die Wellen gar nicht absorbiert. Für die Komponente nach einer beliebigen Koordinatenachse des in der Welle schwingenden Vektors kann man im Medium mit Index m setzen:

$$\mathfrak{A}_m e^{i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{a}_m x+\mathfrak{c}_m z}{v_m}\right)} \quad m=1,2,3, \tag{1}$$

wo $\mathfrak{A}_m$ eine von x, y, z und t unabhängige, eventuell komplexe Konstante ist, v_m die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Ebenen gleicher Phase bedeutet und $\omega = 2\pi/T$ (T ist die Periode der Welle) ist, während $\mathfrak{a}_m$ und $\mathfrak{c}_m$ durch

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{a}_m &= \alpha_m - i\varkappa_m\alpha'_m,\\ \mathfrak{c}_m &= \gamma_m - i\varkappa_m\gamma'_m,\end{aligned}\right\} \quad m=1,2,2 \tag{2}$$

als komplexe Größen definiert sind. In (2) bedeuten α_m, γ_m die Richtungskosinuse der Normale der Ebene gleicher Phase, α'_m und γ'_m die Richtungskosinuse der Normale der Ebene gleicher Amplitude, $\varkappa$ ist der Wellenabsorptionskoeffizient.

Zur Bestimmung der Richtung des aus dem Prisma austretenden Strahles dienen die Grenzbedingungen an der Vorderfläche und Hinterfläche des Prismas und die Wellengleichung. Nach der Wellengleichung gilt für jede Komponente, so auch z. B. für die X-Komponente des Lichtvektors:

$$\left.\frac{\mathfrak{n}_m^2}{c^2}\frac{\partial^2 X_m}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 X_m}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 X_m}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 X_m}{\partial z^2} \quad m=1,2,3.\right\} \tag{3}$$

Hier ist c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und $\mathfrak{n}_m$ der komplexe Brechungsindex, der mit dem für homogene Wellen (senkrechter Einfall) gültigen, auf das Vakuum bezogenen Brechungsindex n_{m0} und Absorptionsindex $\varkappa_{m_0}$[1]) durch die Beziehung

$$\mathfrak{n}_m = n_{m_0}(1-i\varkappa_{m_0}) \tag{4}$$

verbunden ist.

[1]) Das in meiner vorigen Veröffentlichung (l. c.) benutzte $\varkappa$, das ich jetzt mit $\bar{\varkappa}$ bezeichnen möchte, hat entsprechend der aus dem Handbuchartikel von W. König übernommenen Bezeichnung eine andere Bedeutung als das im vorliegenden Aufsatz, und zwar ist $\varkappa = \bar{\varkappa}/\cos\vartheta$; wiederum versteht Ketteler unter $\varkappa$ eine Größe, die nach den hier verwendeten Bezeichnungen $n_0\varkappa$ ist.

Setzt man (1) in (3) ein und bezeichnet mit ζ_m den Winkel, den die Ebene gleicher Phase mit der Ebene gleicher Amplitude einschließt, so folgt

$$\left.\begin{aligned} \frac{n_m^2}{c^2} &= \frac{1}{v_m^2}(1 - \varkappa_m^2 - i\,2\varkappa_m \cos\zeta_m), \\ \cos\zeta_m &= \alpha_m \alpha_m' + \gamma_m \gamma_m', \end{aligned}\right\} \quad m = 1, 2, 3. \tag{5}$$

Durch Trennung der reellen und imaginären Größen in (5) entstehen die Gleichungen, die Ketteler „Hauptgleichungen absorbierender Körper" nennt:

$$\left.\begin{aligned} n_{m_0}^2 (1 - \varkappa_{m_0}^2) &= n_m^2 (1 - \varkappa_m^2), \\ n_{m_0}^2 \varkappa_{m_0} &= n_m^2 \varkappa_m \cos\zeta_m, \end{aligned}\right\} \quad m = 1, 2, 3. \tag{6}$$

Es sei nun das erste und dritte Medium das Vakuum und die einfallende Welle sei homogen. Dann ist $n_1 = n_3 = 1$ und $v_1 = c$. Obwohl dann α_1 und $\mathfrak{c}_1$ reell sind, sind α_3 und $\mathfrak{c}_3$ im allgemeinen keineswegs reell, da $\varkappa_3 \neq 0$ ist, und Gleichung (5) wird für $n_3 = 1$ dadurch befriedigt, daß $\cos\zeta_3 = 0$ ist. Aus einem absorbierenden Prisma in ein nicht absorbierendes Medium austretende Wellen sind nämlich ganz speziell inhomogen, indem für solche $\zeta = \pi/2$ sein muß. Für die Wellengeschwindigkeit v_3 inhomogener Wellen dieser Art hat man nach (5)

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{v_3^2}(1 - \varkappa_3^2). \tag{7}$$

Aus dieser Gleichung sieht man, daß immer $v_3 < c$ ist.

Bezeichnet man den Brechungsindex des Prismas für die Grenzfläche (12) mit n und für die Grenzfläche (23) mit n', so ist (siehe Fig. 1)

$$\frac{\sin\varphi}{\sin\chi} = \frac{c}{v_2} = n, \quad \frac{\sin\varphi'}{\sin\chi'} = \frac{v_2}{v_3} = n'. \tag{8}$$

Da nun $v_3 < c$ ist, so ist immer $n' < n$. Im Falle von Röntgenstrahlen kann man setzen $n = 1 - \delta$, $n' = 1 - \delta'$. Es ist also $\delta' > \delta$. Die Meßresultate von Jentzsch und Steps, die $\delta' < \delta$ gefunden haben, widersprechen also schon in der Richtung der Änderung der Theorie der inhomogenen Wellen.

Um die quantitativen Zusammenhänge zu erhalten, greifen wir noch zu den Grenzbedingungen, aus deren Existenz für die Vorderfläche des Prismas ($z/x = \operatorname{tg}\vartheta$) folgt:

$$\frac{\alpha_1 x + \gamma_1 x \operatorname{tg}\vartheta}{c} = \frac{\alpha_2 x + \mathfrak{c}_2 x \operatorname{tg}\vartheta}{v_2}$$

und da $\alpha_1 \cos\vartheta + \gamma_1 \sin\vartheta = \sin\varphi$ ist, so erhält man

$$\frac{\sin\varphi}{c} = \frac{\alpha_2 \cos\vartheta + \mathfrak{c}_2 \sin\vartheta}{v_2}. \tag{9}$$

Für die Hinterfläche ($z = 0$) gilt dagegen

$$\frac{\mathfrak{a}_2}{v_2} = \frac{\mathfrak{a}_3}{v_3}. \tag{10}$$

Bezeichnet man den Einfalls- und den Brechungswinkel an der zweiten Grenzfläche mit χ' bzw. mit φ', so folgt aus (10) durch Trennung der reellen und imaginären Größen, entsprechend (8):

$$\frac{\sin\chi'}{v_2} = \frac{\sin\varphi'}{v_3}$$

und

$$\frac{\varkappa_2 \sin\vartheta}{v_2} = \frac{\varkappa_3 \cos\varphi'}{v_3}. \tag{11}$$

Aus (7) und (11) erhält man

$$1 - \frac{v_3^2}{c^2} = \frac{v_3^2}{v_2^2}\,\frac{\sin^2\vartheta}{\cos^2\varphi'}\,\varkappa_2^2. \tag{12}$$

In dieser Gleichung läßt sich $\varkappa_2$ nach der zweiten Kettelerschen Hauptgleichung ausdrücken durch

$$\varkappa_2 = \frac{n_{20}^2 \varkappa_{20}}{\cos\zeta_2}\,\frac{v_2^2}{c^2}.$$

Da $\zeta_2 = \chi$ ist, so kann man (12) auf die folgende Form bringen:

$$\frac{v_2^2}{v_3^2} - \frac{v_2^2}{c^2} = \frac{v_2^4\, n_{20}^4\, \varkappa_{20}^2}{c^4}\,\frac{\sin^2\vartheta}{\cos^2\chi\cos^2\varphi'}. \tag{13}$$

Im Falle der Röntgenstrahlen sind die Unterschiede der Brechungsindizes n und n' gegen 1 sehr klein, so daß man nach (8) schreiben kann:

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{1}{n'} = 1 + \delta', \qquad \frac{v_2}{c} = \frac{1}{n} = 1 + \delta, \tag{14}$$

ferner ist $\varkappa_{20} = \varkappa_0$, $n_{20} = 1 - \delta_0$, und aus (13) entsteht

$$\delta' - \delta = \frac{1}{2}\,[1 + 4\,(\delta - \delta_0)]\,\frac{\sin^2\vartheta}{\cos^2\chi\cos^2\varphi'}\,\varkappa_0^2.$$

Vernachlässigt man in dieser Gleichung die kleinen Größen dritter Ordnung, so hat man:

$$\delta' - \delta = \frac{1}{2}\,\frac{\sin^2\vartheta}{\cos^2\chi\cos^2\varphi'}\,\varkappa_0^2. \tag{15}$$

In dieser Gleichung sind sowohl δ' wie δ als winkelabhängig zu betrachten. Was die Abhängigkeit des δ vom Glanzwinkel ε an der Vorder-

fläche betrifft, $\left(\varepsilon = \frac{\pi}{2} - \varphi\right)$, so gelten für diese meine früheren Betrachtungen[1]):

$$\left.\begin{aligned} \delta &= \frac{\delta_0}{2}\left[q^2 + 1 - \sqrt{(q^2-1)^2 + k^2}\right], \\ q &= \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2\,\delta_0}}, \qquad k = \frac{\varkappa_0}{\delta_0}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Eine beträchtlichere Abweichung des δ von δ_0 tritt nur bei $\varepsilon \leqq \varepsilon_0$ und bei ε-Werten auf, die nicht viel größer als ε_0 sind, also bei streifendem Eintritt.

Schreibt man in (15) statt $\varkappa_0^2$ den Ausdruck $k^2\delta_0^2$ und beachtet, daß k für Röntgenstrahlen Werte annimmt, die zwischen 0,005 und 0,15 liegen, so merkt man, daß für den Zweck, eine möglichst große relative Änderung $(\delta' - \delta)/\delta_0$ zu erhalten, χ oder φ' oder beide nahe $\pi/2$ sein müssen.

Wir wollen diese drei Fälle: $\chi \sim \pi/2$ (streifender Eintritt), $\varphi' \sim \pi/2$ (streifender Austritt) und den Fall des mit streifendem Eintritt verbundenen streifenden Austritts der Reihe nach behandeln.

1. Streifender Eintritt. Dann ist $\sin^2\varphi = 1 - \varepsilon^2$ und $\cos^2\chi = \varepsilon^2 - 2\,\delta$, Gleichung (15) läßt sich in diesem Falle schreiben:

$$\delta' - \delta = \frac{\delta_0 k^2}{4}\,\frac{\sin^2\vartheta}{\cos^2\varphi'}\,\frac{1}{q^2 - \frac{\delta}{\delta_0}}. \tag{17}$$

Nach Fig. 1 ist $\vartheta = \chi - \chi'$, wo $\chi = \pi/2 - \sqrt{\varepsilon^2 - 2\,\delta}$, und da der streifende Austritt zunächst ausgeschlossen wird: $\operatorname{tg}\varphi' \ll 1/\varepsilon_0$, daher

$$\frac{\sin\vartheta}{\cos\varphi'} = 1 - \frac{\varepsilon^2 - 2\,\delta}{2} - \operatorname{tg}\varphi'\,\sqrt{\varepsilon^2 - 2\,\delta} - \delta'\operatorname{tg}^2\varphi' \tag{18}$$

δ/δ_0 aus Gleichung (16) substituierend und Gleichung (18) in (17) einsetzend, erhält man

$$\frac{\delta'}{\delta_0} = 1 - \frac{k^2\,\delta_0}{2}\left[1 + \frac{2\operatorname{tg}\varphi'}{\sqrt{2\,\delta_0}}\,\frac{1}{\sqrt{q^2 - \frac{\delta}{\delta_0}}} + \frac{\operatorname{tg}^2\varphi'}{q^2 - \frac{\delta}{\delta_0}}\right]. \tag{19}$$

Es ist nun das Minimum der Funktion $q^2 - \delta/\delta_0$ gemäß Gleichung (16) $k^2/4$, das an der Stelle $q = 0$ angenommen wird. Folglich ist der größte Wert, den das zweite Glied auf der rechten Seite von Gleichung (19) annehmen kann:

$$\frac{k^2\,\delta_0}{2} + k\,\sqrt{2\,\delta_0}\operatorname{tg}\varphi' + 2\,\delta_0\operatorname{tg}^2\varphi'.$$

[1]) G. Orbán, l. c. Gleichung (8) und (9), S. 743.

Solange also unseren Voraussetzungen entsprechend etwa $\operatorname{tg}\varphi' < 1/10\,\varepsilon_0$ bleibt, ist praktisch $\delta' = \delta_0$. Man hat also das interessante Resultat, daß die an der Vorderfläche des Prismas bei streifendem Eintritt erreichte Winkelabhängigkeit des Brechungsindex auf die zweite brechende Fläche des Prismas nicht übertragen wird, sondern es bleibt dort $\delta' = \delta_0$.

2. Streifender Austritt. In diesem Falle ist — da der streifende Eintritt zunächst ausgeschlossen wird — $\delta = \delta_0$. Mißt man den Einfallswinkel auch an der hinteren Fläche gegen die Oberfläche: $\varepsilon' = \frac{\pi}{2} - \chi'$, so hat man $\cos^2\varphi' = \varepsilon'^2 + 2\,\delta'$. Aus (15) entsteht dann

$$\delta' - \delta_0 = \frac{k^2\,\delta_0^2}{2}\,\frac{\sin^2\vartheta}{\cos^2\chi}\,\frac{1}{\varepsilon'^2 + 2\,\delta'}. \tag{20}$$

Verwendet man weiter die Substitution

$$\frac{\varepsilon'}{\sqrt{2\,\delta_0}} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} = q', \tag{21}$$

so nimmt die Lösung von (20) die folgende Form an:

$$\delta' = \frac{\delta_0}{2}\left[1 - q'^2 + \sqrt{(1+q'^2)^2 + k^2\,\frac{\sin^2\vartheta}{\cos^2\chi}}\right]. \tag{22}$$

Es mag nebenbei erwähnt werden, daß man eine ähnliche Gleichung wie (22) bekommt, wenn man in der Kettelerschen Gleichung[1]) für die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex die folgenden Substitutionen macht: $n_i = 1 + \delta'$, $n_0 = 1 + \delta_0$, $\sin i = \sqrt{1 - \varepsilon'^2}$. Der Unterschied ist nur, daß in der so entstandenen Gleichung an Stelle von $k^2\,\frac{\sin^2\vartheta}{\cos^2\chi}$ bloß k^2 auftritt.

Da $k\,\frac{\sin\vartheta}{\cos\chi}$ jetzt (kein streifender Eintritt) wegen

$$\frac{\sin\vartheta}{\cos\chi} = 1 - \frac{\varepsilon'^2}{2} \pm \varepsilon'\operatorname{tg}\chi$$

eine kleine Zahl ist, so geht (22) in die folgende Formel über:

$$\delta' = \delta_0\left[1 + \frac{k^2}{4}\,\frac{\sin^2\vartheta}{\cos^2\chi}\,\frac{1}{1+q'^2}\right]. \tag{23}$$

Diese letzte Gleichung zeigt, daß δ' eine monoton abnehmende Funktion von q' ist. Die größte Änderung in δ' erhält man, wenn $q' = 0$ ist; dann hat man

$$\delta'_{\max} = \delta_0\left(1 + \frac{k^2}{4}\,\frac{\sin^2\vartheta}{\cos^2\chi}\right).$$

---

[1]) Siehe z. B. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) XX, S. 207, 208, oder Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. XI, 2. Aufl., S. 1593 (Artikel R. Minkowski).

Haben wir, wie z. B. bei den Versuchen von Jentzsch und Steps, die Werte $k = 0{,}02$, $\vartheta = \pi/2$, $\chi \sim 0$, $\delta = \delta_0$, so ist $\delta'_{max} = 1{,}0001\,\delta_0$, und diese geringfügige Änderung in δ_0 ist experimentell nicht nachweisbar.

Die strenge theoretische Betrachtung zeigt also, daß *im Falle des streifenden Austrittes der Röntgenstrahlen aus einem Prisma keine merkliche Änderung des Brechungsindex zu erwarten ist.*

3. Streifender Eintritt, verbunden mit streifendem Austritt. In diesem Falle sind $\cos^2\varphi' = \varepsilon'^2 + 2\,\delta'$, $\cos^2\chi = \varepsilon^2 - 2\,\delta$, $\vartheta = \pi - (\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon^2 - 2\delta})$. Führt man weiter die Abkürzung $\delta/\delta_0 = p$ ein und benutzt wieder die Bezeichnungen $q = \dfrac{\varepsilon}{\sqrt{2\,\delta_0}}$, $q' = \dfrac{\varepsilon'}{\sqrt{2\,\delta_0}}$, so erscheint (17) in der Form

$$\left(\frac{\delta'}{\delta_0} - p\right)\left(\frac{\delta'}{\delta_0} + q'^2\right) = \frac{k^2}{4}\,\frac{[q' + \sqrt{q^2 - p}]^2}{q^2 - p},$$

deren Lösung ist:

$$\delta' = \frac{\delta_0}{2}\left[p - q'^2 + \sqrt{(p + q'^2)^2 + k^2\left[\frac{q'}{\sqrt{q^2 - p}} + 1\right]^2}\right], \qquad (24)$$

wo man noch setzen kann:

$$\left[\frac{q'}{\sqrt{q^2 - p}} + 1\right]^2 = \frac{\vartheta'^2}{2\,\delta_0}\,\frac{1}{q^2 - p}.$$

Es ist hier entweder $\vartheta' = \vartheta$, wenn $\vartheta < \pi/2$, oder $\vartheta' = |\pi - \vartheta|$, wenn $\vartheta > \pi/2$.

Eine eingehendere Diskussion der Gleichung (24) sei mit der Bemerkung erübrigt, daß in diesem Falle die Abweichung des brechenden Winkels von 180^0 so gering sein muß, daß die brechende Kante des Prismas in der nötigen Güte nicht anzufertigen ist.

2. Teil. Experimentelle Prüfung der Theorie bei streifendem Austritt der Röntgenstrahlen aus einem absorbierenden Prisma.

In meinen früheren Brechungsversuchen [1]) habe ich zur Prüfung der Theorie ein Glasprisma benutzt. Doch kann dies Material zur Prüfung der Aussagen der Theorie der inhomogenen Wellen bei den diesmal eingestellten sehr kleinen Glanzwinkeln kaum als geeignet angesehen werden. Denn abgesehen von der chemischen Verunreinigung der Oberfläche, die beim Polieren entsteht, ist jedes Glas in größerem oder geringerem Maße hygroskopisch und trägt an seiner Oberfläche eine dünne alkalische Flüssigkeitsschicht. Die Dicke dieser Schichten ist in röntgenoptischer Hinsicht sehr bedeutend. So haben Sissingh und Groosmuller [2]) bei alten Gläsern

[1]) G. Orbán, l. c. — [2]) R. Sissingh u. J. Th. Groosmuller, Phys. ZS. **27**, 518, 1926.

eine Oberflächenschicht von der Dicke von 10^{-5} mm gefunden. Da bei den beim streifenden Eintritt und Austritt benutzten sehr kleinen Glanzwinkeln (1′ im Glas und womöglich noch weniger) wegen der Absorption nur eine sehr dünne, z. B. für die Wellenlänge 1,5 Å bei 1′ etwa $7 \cdot 10^{-5}$ mm dicke Glasschicht in der Erzeugung der Brechung teilnimmt, so ist es ohne weiteres klar, daß die erwähnte Oberflächenschicht den Verlauf der regulären Brechung in störender Weise beeinflußt. Deswegen habe ich diesmal ein schönes Kalkspatkristallstück verwendet, dessen zwei Spaltflächen ohne jede Nachbehandlung die zwei brechenden Flächen des Prismas bildeten. Die Güte der Oberfläche, an der der streifende Austritt stattfand, war eine derartige, daß noch bei 25′ Glanzwinkel in Luft eine reguläre Reflexion beobachtet wurde, obwohl der Grenzwinkel der verwendeten Cu $K\alpha$-Strahlen 14,5′ betrug.

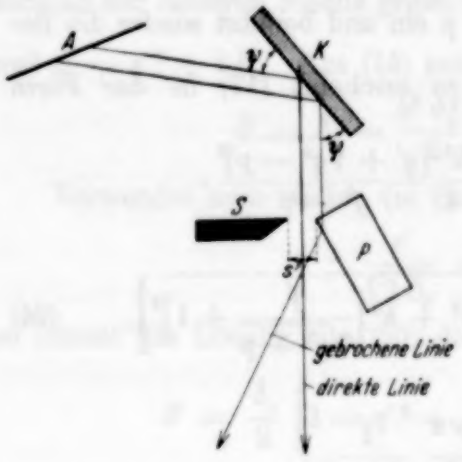


Fig. 2.

Die experimentelle Anordnung war dieselbe, die ich schon früher verwendet habe. Nur wurde das Prisma in die spiegelbildliche Lage gebracht, so daß das Schema der Fig. 2 entstand. Spiegelung und Brechung werden nicht gleichzeitig erzeugt, sondern der Kristall K muß in eine neue Lage gedreht werden, damit Reflexion auftrete und die Nullage bestimmt werden könne (vgl. Fig. 4 in meiner zitierten Arbeit). Die anzubringenden Korrektionen sind zum Teil andere wie dort. Es läßt sich berechnen, daß die Nullage auf der photographischen Platte bei den Reflexionsaufnahmen wegen Blendenwirkung der reflektierenden Fläche statt in der Mitte des gemessenen Abstandes direkte Linie—reflektierte Linie zu liegen, gegen die reflektierte Linie um den Betrag $s/4$ verschoben ist, falls s die Spaltweite bedeutet. Dagegen ist der Abstand direkte Linie—gebrochene Linie wegen der geometrischen Verschiebung der Prismenkante von der Spaltmitte um $s/2$ zu vergrößern. Von einer Korrektion, betreffend Eindringens der Strahlen in das Prisma, konnte diesmal wegen der bei den eingestellten sehr kleinen Glanzwinkeln im Prisma auftretenden zu großen Absorption abgesehen werden.

Der brechende Winkel ϑ des Prismas war nach einer groben Messung $102{,}5^0$, daher der Einfallswinkel φ an der Vorderfläche des Prismas rund 12^0. Wegen der Brechung an der Vorderfläche entsteht eine Ablenkung von 0,4″. Diese kann bei der Berechnung von δ noch eben vernachlässigt werden.

Die Spaltweite wurde aus dem größten negativen Glanzwinkel berechnet, den die direkten Strahlen mit der brechenden Fläche bildeten und bei dem diese Strahlen wegen Blendenwirkung der Fläche noch eben hindurchgehen konnten. Zu diesem Zweck wurden im Reflexionsbereich mehrere Probeaufnahmen gemacht, wobei sich herausstellte, daß der Winkel 10′ beträgt; daraus berechnet sich bei einer Länge von 3,4 mm der reflektierenden Fläche 10 μ für die Spaltbreite s.

Die verwendete Apparatur war die vorherige. Nur wurden Kristalltisch und Tubus den erworbenen Erfahrungen entsprechend umgebaut und der Tubus mit einer regulierbaren Vorrichtung zum Drehen um seine Achse versehen[1]). Bei den hier eingestellten sehr kleinen Glanzwinkeln mußten wegen der sehr beträchtlichen Absorption ziemlich lange Expositionszeiten verwendet werden. Um jedoch nicht über 4 Stunden hinaus exponieren zu müssen, wurde die photographische Platte in 229,3 mm Abstand vom Spalt gebracht. Besondere Sorgfalt wurde auf die Kontrolle der Nullage gelegt. Für diesen Zweck wurden vor und nach der Einstellung jeder Brechungsaufnahme auf dieselbe photographische Platte Reflexionsaufnahmen in zwei verschiedenen Positionen gemacht. Die zwei Reflexionsaufnahmen definieren die Nullage vor und nach der eigentlichen Brechungsaufnahme. Von ihrer Mittellage wurde der Abstand a der direkten Cu$K\alpha_2$-Linie in der Brechungsposition gemessen, von der direkten Cu$K\alpha_2$-Linie wieder der Abstand e der gebrochenen Linie. Bei kleineren ε'-Winkeln als 40″ erschien neben der direkten Cu$K\alpha_2$-Linie noch die reflektierte (und auf der anderen Seite natürlich auch die direkte) Cu$K\alpha_1$-Linie; auch diese definiert samt dem direkten Bilde die Nullage. In diesem Falle sind dann besondere Reflexionsaufnahmen nicht unbedingt nötig.

Die Platten wurden mit einem besonderen Okularschraubenmikrometer ausgemessen, das nach meinen Angaben von der Firma Carl Zeiss hergestellt wurde. Die einzelnen Linien wurden zehnmal oder noch häufiger gemessen, es wurde auf die Mitte der Linien eingestellt, die Vergrößerung des Mikroskopobjektivs wurde vor jeder Meßreihe mit einem Objektmikrometer bestimmt, ihr Wert ist in der untenstehenden Tabelle mit N bezeichnet. Es wurde wohl darauf geachtet, daß der Abstand der ausgemessenen Platten vom Mikroskopobjektiv derselbe sei wie der des Objektmikrometers. Nach Dickenmessung der Platten konnte das mit Hilfe der Feineinstellschraube des Mikroskops sehr genau verwirklicht werden.

[1]) Die unerwartet lange Dauer dieses Umbaues hat es verschuldet, daß die schon in 1932 angefangenen und teils veröffentlichten Untersuchungen erst vor einigen Monaten weiter fortgesetzt werden konnten.

In Tabelle 1 sind A und E die auf dem Okularschraubenmikrometer unmittelbar abgelesenen vergrößerten Werte von a und e, es ist $a = A/N$, $e = E/N$; ε und die Ablenkung η sind nach Berücksichtigung der Korrektionen berechnet worden. δ ist dann aus der Gleichung $\delta = \eta\,(\varepsilon + \frac{1}{2}\eta)$ zu berechnen.

Die δ-Werte der ersten drei Reihen dürften auf 0,4% genau sein, die übrigen wegen der Flauheit der gebrochenen Linie auf 1 bis 2%. Bei den

Tabelle 1.

Nr.	A	E	N	$\varepsilon' \cdot 10^3$	$\eta \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^6$
1	2,323	1,048	2,540	3,988	1,800	8,796
2	2,317	1,062	2,552	3,959	1,815	8,828
3	1,845	1,222	2,552	3,153	2,088	8,764
4	1,460	1,386	2,551	2,496	2,370	8,723
5	0,104	2,313	2,542	0,178	3,968	8,580
6	0,026	2,410	2,541	0,045 0,059	4,136	8,798
7	0,000	2,450	2,552	0,000 0,029	4,187	8,888

Platten 5, 6 und 7 war der Einfallswinkel der Mitte des einfallenden Strahlenbündels ε' kleiner als die Divergenz des direkten Bündels, die etwa 24″ betrug. Es wurde dann ε' auf die Mitte des tatsächlich an der Brechung beteiligten Bündels korrigiert. Die zweite Zahl in der Spalte von ε' ist der wegen dieser Korrektion verbesserte Wert.

Tabelle 2.

Nr.	A	E	N	$\varepsilon' \cdot 10^3$	$\eta \cdot 10^3$	$\delta \cdot 10^6$
1	1,953	1,178	2,552	3,337	2,013	8,744
2	1,470	1,381	2,552	2,512	2,360	8,713
3	1,477	1,383	2,546	2,530	2,368	8,797
4	1,074	1,593	2,551	1,836	2,724	8,710

Tabelle 2 enthält die Meßergebnisse für die Wellenlänge Cu $K\alpha_1$. Die Einstellung auf kleinere ε' Glanzwinkel als 6′ war wegen Überlagerung der gebrochenen α_2-Linie nicht möglich.

Als Mittel bekommt man aus den ersten vier Angaben der Tabelle 1 und aus den Angaben der Tabelle 2:

Linie	Wellenlänge	$\delta \cdot 10^6$
Cu K α_1	1537,4 X-E.	$8{,}73 \pm 0{,}03$
Cu K α_2	1541,2	$8{,}78 \pm 0{,}03$

Aus den Angaben der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß δ' keine die Grenzen der Meßgenauigkeit überschreitende Abhängigkeit von ε' aufweist. Obwohl bei Nr. 6 z. B. zu $\varepsilon' = 59 \cdot 10^{-6}$, falls Gleichung (16) tatsächlich gültig

wäre, eine Änderung an δ_0 von rund 30% gehören müßte, ist in Wirklichkeit keine Änderung vorhanden. Es soll nicht unerwähnt gelassen werden, daß die zwei letzten ε' Winkel der Tabelle 1 um eine Größenordnung kleiner sind als die bei Jentzsch und Steps und daher die Erscheinung der Winkelabhängigkeit — falls vorhanden — in auffallender Weise zeigen müßten.

Die Angaben der Tabelle 1 bestätigen also jene Folgerung der Theorie der inhomogenen Wellen, daß bei schiefem Austritt aus einem Prisma keine Änderung des Brechungsindexes vorhanden ist.

Zur Klärung des Widerspruchs mit den Versuchen von Jentzsch und Steps mag vielleicht dienen, daß diese Forscher ein Glasprisma verwendet haben, über dessen geringere Eignung für derartige Versuche eingangs gesprochen wurde. Des weiteren möchte ich aber noch bemerken, daß das Verfahren, das sie beim Ausmessen der Aufnahmen angewendet haben, nicht einwandfrei zu sein scheint. Um Korrektionen zu vermeiden, haben sie nämlich die äußeren Ränder der direkten und der gebrochenen Strahlenspuren ausgemessen. Offenbar ist dies Meßverfahren nur dann richtig, wenn die direkte Linie keine Verbreiterung infolge von Überexposition zeigt, und andererseits das auf das Prisma gerichtete Strahlenbündel vollkommen parallel ist; sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so mißt man viel zu große Ablenkungen.

Vielleicht haben Jentzsch und Steps (obwohl sie nichts darüber schreiben) es durch irgendwelchen Kunstgriff vermieden, daß die direkte Linie bei den bis zu 10 Stunden dauernden Expositionen verbreitert werde, aber auch dann bleibt noch der störende Einfluß der Divergenz des monochromatisierten Strahlenbündels übrig. Die von einem Kalkspatkristall monochromatisierten Röntgenstrahlen sind nämlich keineswegs parallel, sondern zeigen eine Divergenz, die im Falle von W $L\alpha_1$-Strahlen auch bei einem sehr guten Kalkspatexemplar 20″ und mehr ausmachen kann. Allein wegen Vernachlässigung der Divergenz des Strahlenbündels wird die Berechnung von δ um mehrere Prozent fehlerhaft werden.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung des Ungarischen Landesfonds für Naturwissenschaften (Országos Magyar Természettudományi Alap) im Physikalischen Institut der Universität Pécs durchgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. L. v. Rhorer, für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit herzlich zu danken.

Pécs (Ungarn), im Februar 1935.

Untersuchungen über die den äußeren Photoeffekt bestimmende Lichtverteilung.

Von **Franz Hlučka** in Brünn.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1935.)

Vorliegende Arbeit soll in kurzer kritischer Übersicht dartun, welche Schlüsse sich aus den bisherigen Meßergebnissen auf den Zusammenhang zwischen den lichtelektrischen Stromkurven und den entsprechenden Kurven der an der Kathode auftretenden Lichtverteilungen ziehen lassen. Es läßt sich bereits eine vorläufige Entscheidung darüber treffen, in welchen Fällen eine *rein optische* Deutung möglich ist und auf welche Lichtverteilung sich dieselbe gründet. Im besonderen werden auch das *selektive* lichtelektrische Verhalten der Stoffe und die verschiedenen Deutungsversuche einer kritischen Prüfung unterzogen. Den Berechnungen wurden eigene Meßergebnisse zugrunde gelegt.

Die Beziehung des Photostromes auf Lichtenergie geschieht im allgemeinen unter der Voraussetzung, daß der in Lichtelektrizität umgesetzte Bruchteil der absorbierten Lichtenergie bei Veränderung des Einfallswinkels, der Frequenz, der Schichtdicke usw. unverändert bleibt, oder eine Funktion des betreffenden Parameters bildet, die den theoretischen Vorstellungen über den Auslösevorgang der lichtelektrischen Kathodenstrahlen entspricht. Ersteres bedeutet, daß die berechnete Lichtenergiekurve auch den Verlauf der entsprechenden Photostromkurve richtig wiedergibt. In letzterer Hinsicht ist bisher der charakteristische, praktisch geradlinige Verlauf der Strom-Frequenzkurven in bestimmten Frequenzbereichen festgestellt worden. Eine theoretische Deutung dieses „normalen" Photoeffektes ist bisher noch nicht in befriedigender Weise gelungen. Ferner ist die Entscheidung darüber noch nicht getroffen, ob die Kurven, welche die Abhängigkeit des Photostromes von Einfallswinkel und Polarisationsrichtung zum Ausdruck bringen, restlos auf die entsprechenden Lichtenergiekurven zurückführbar sind. Hier sowie auch bei jenen Kurven, welche die periodische Änderung des Photostromes mit der Schichtdicke (bei sehr dünnen Schichten) angeben, hat es sich gezeigt, daß diese Zurückführung auf die Lichtenergiekurven, welche die *gesamtabsorbierte* Energie angeben, *nicht* gelingt, wenn die Deutung „rein optisch", ohne weitere Zusatzhypothesen erfolgen soll.

Diese Nichtübereinstimmung wird schon durch die Vorstellung verständlich, die man sich von Anfang an über den Auslösevorgang der lichtelektrischen Kathodenstrahlen gemacht hat. Infolge ihrer starken Absorbierbarkeit werden die im Innern der Kathode angeregten Kathodenstrahlen sehr geschwächt oder praktisch gar nicht austreten, so daß für die

lichtelektrische Wirkung nach außen nur eine sehr geringe Schichtdicke praktisch in Frage kommt. Berücksichtigt man noch, daß auch der Abfall der Lichtintensität nach dem Innern der Kathode zumeist stark ist, so wird es schon durch diese Überlegungen nahegelegt, idealisierend so zu rechnen, als ob für den lichtelektrischen Energieumsatz nur die Intensitätsverhältnisse in der Oberfläche der Kathode maßgebend wären. Tatsächlich betragen die so ermittelten Werte dieser lichtelektrisch wirksamen Tiefe nur Bruchteile einer Lichtwellenlänge[1]). Experimentell wird dies gut veranschaulicht durch die Gegenüberstellung der Kurven, welche den Photostrom als Funktion der Schichtdicke einerseits bei Beleuchtung von der Anodenseite her, andererseits von der Rückseite der Kathode her wiedergeben[2]). In letzterem Falle zeigt d r Photostrom bei zunehmender Dicke, also *wachsender* Absorption, einen *fallenden* Verlauf.

Trotz dieser Resultate, die bereits vor etwa 15 Jahren gewonnen wurden, hat man bis in die jüngste Zeit daran festgehalten, den Photostrom auf die Einheit der *gesamt*absorbierten Lichtenergie zu beziehen. Von zwei Seiten her hat sich dann die Notwendigkeit ergeben, mit der vorerwähnten Auffassung ernst zu machen. Im Jahre 1931 hat der Amerikaner Ives Messungen an dünnen Alkalischichten auf metallischer Unterlage durchgeführt, deren Ergebnisse ihm die Auffassung nahelegten, die Lichtintensität an der Kathodenoberfläche als maßgebend für den lichtelektrischen Effekt anzunehmen[3]). Seine Idee ist: die Maxima der Strom-Frequenzkurve einerseits, der Strom-Winkelkurve (Strom als Funktion des Einfallswinkels) andererseits rein optisch zu deuten. Er arbeitet mit dünnen Alkalischichten auf Platin- oder Silberunterlage, und zwar mit Schichtdicken, die bedeutend kleiner als die benutzten Lichtwellenlängen sind. Bei so dünnen Schichten kann die Berechnung der Lichtverteilung näherungsweise so geführt werden, als ob sie nur durch das Trägermetall bestimmt wäre. Ives rechnet aus den Grenzbedingungen der elektromagnetischen Theorie des Lichtes die stehenden Wellen, die sich an der Oberfläche des Trägermetalls ausbilden, und berücksichtigt die Anwesenheit der Alkalischicht bloß durch den aus der Grenzbedingung für die Normalkomponenten folgenden Umrechnungsfaktor für den Übergang von Luft ins Alkalimetall. Nun gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder wird der lichtelektrische Strom auf die

---

[1]) A. Partzsch u. W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **41**, 247, 1913; K. T. Compton u. L. W. Ross, Phys. Rev. **13**, 374, 1919; J. Goldschmidt u. H. Dember, ZS. f. techn. Phys. **7**, 137, 1926; N. Uspenski, ZS. f. Phys. **40**, 456, 1927; R. Schulze, Dissertation Dresden 1933. — [2]) O. Stuhlman, Phys. Rev. **13**, 109, 1919; **20**, 65, 1922. — [3]) H. Ives, ebenda **38**, 1209, 1477, 1931.

dem Trägermetall allein entsprechende Lichtverteilung an seiner Oberfläche bezogen, oder auf den dieser Lichtverteilung entsprechenden, in der dünnen Schicht absorbierten Betrag. Für die drei von Ives gemessenen Stromkurven (K auf Pt, für $\lambda = 436$ und 545 mμ, Rb auf Glas, für $\lambda = 489$ mμ) ergibt sich eine Übereinstimmung der ersten Kurve mit der nach der ersten Berechnungsart, der zweiten und dritten mit der nach der zweiten Art gerechneten Lichtverteilungskurve[1]). Eine Entscheidung würde daher noch umfangreichere Messungen erfordern.

Ein zweiter Anstoß zu der erwähnten Auffassung ergab sich mir selbst bei der Durchrechnung von Stromkurven, die ich, noch in Unkenntnis der Arbeiten von Ives, 1932 vorgenommen hatte. Und zwar handelte es sich um die Interferenzerscheinungen an dünnen Schichten, die zwar immer auftreten, aber nur in gewissen günstigen Fällen experimentell festgestellt werden können[2]). Ich verwendete Schichten von Nichtleitern (und zwar Anilinfarbstoffen) auf metallischer Unterlage. Gemessen wurde der lichtelektrische Strom als Funktion der Schichtdicke bei monochromatischer Belichtung. Die in den Stromkurven auftretenden Wellenzüge zeigen relativ große Schwankungsamplituden, die sich durch die entsprechenden des in der Schicht absorbierten Lichtes nicht entfernt darstellen lassen. Hingegen gelang mit der Berechnung der Lichtverteilung in der Oberfläche eine vollkommene Anpassung. Da diese Versuche mit nichtpolarisiertem Licht bei senkrechter Inzidenz ausgeführt wurden, waren die zugrunde gelegten Werte der Lichtintensität an der Kathodenoberfläche für die Außen- und Innenseite identisch und es konnte sich daher die erwähnte Übereinstimmung der lichtelektrischen und optischen Kurven auf drei Lichtverteilungen beziehen, zwischen denen eine Entscheidung in diesem Falle nicht möglich war: 1. die Lichtverteilung an der Kathodengrenze nach *außen* hin, 2. die entsprechende Lichtverteilung nach *innen* hin, 3. die in einer sehr dünnen Oberflächenschicht absorbierte Lichtenergie (welche im Grenzfalle gleich ist der unter 2. genannten Lichtintensität, multipliziert mit einem für monochromatisches Licht konstant bleibenden Faktor)[3]).

Um eine Entscheidung zwischen diesen drei Möglichkeiten zu treffen, habe ich jetzt lichtelektrische Stromkurven durchgerechnet, die ich im

---

[1]) H. Ives, l. c. S. 1209, Fig. 3, 4, 7; ferner Th. C. Fry, Journ. Opt. Soc. Amer. **22**, 1932, Fig. 29, 31. — [2]) Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 516, 1933. — [3]) Die Ableitung der hier verwendeten Formeln findet sich bei Th. C. Fry, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 137, 1927; **16**, 1, 1928; **22**, 307, 1932.

Vorjahre mit *polarisiertem* Licht an *kompaktem* Metall aufgenommen hatte[1]). Ich hatte damals bloß das *gesamt*absorbierte Licht gerechnet und damit die lichtelektrischen Stromkurven zu deuten versucht, um zunächst die von den anderen Autoren allgemein gewählten Richtlinien festzuhalten. Inzwischen ist im Vorjahr eine Arbeit von Suhrmann erschienen[2]), der die Ivesschen Berechnungen hervorhebt und sich seiner Auffassung anschließt. Damit ist die Aufmerksamkeit auf die in jenen offenbar wenig bekannten amerikanischen Arbeiten vertretene theoretische Einstellung

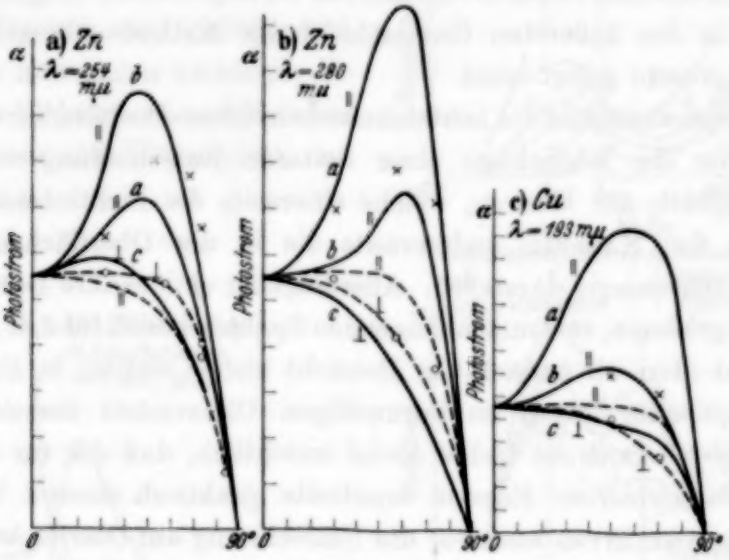


Fig. 1.

× gemessen für in der Einfallsebene schwingendes Licht ($J_{\parallel}$). o gemessen für *senkrecht* zur Einfallsebene schwingendes Licht ($J_{\perp}$). a) Photostrom (α) berechnet für gleiche Lichtintensität an der Kathoden*außen*seite. b) Dasselbe für die Kathoden*innen*seite. c) Für Kathodenaußen- und -innenseite, für $J_{\perp}$. – – – für *gesamt*absorbierte Energie.

gelenkt worden. Da ich, wie schon vorher erwähnt, durch eigene Meßergebnisse auf denselben Weg geführt worden war, schien es mir nunmehr geboten, auch meine zuletzt durchgeführten Messungen, die sich besonders zu einer derartigen Untersuchung eignen, im Sinne der drei genannten Möglichkeiten durchzurechnen. Danach läßt sich unter den Lichtverteilungskurven für Gesamtabsorption und für die Lichtintensität an der Außenseite bzw. der Innenseite der Kathodenoberfläche insofern eine Entscheidung treffen, als die versuchte rein optische Deutung der *Strom-Winkel*kurven nur im letztgenannten Falle mit guter Annäherung gelingt (was hier auch in gleicher

[1]) Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. **92**, 359, 1934. — [2]) R. Suhrmann, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 1934.

Weise für die in der Oberflächengrenze absorbierte Energie gilt). Diese Übereinstimmung konnte hier sowohl für die Spektralbereiche des *normalen* als auch des *selektiven* Photoeffektes erzielt werden (Fig. 1). Es bleibt allerdings noch die Frage offen, ob dies in *allen* Fällen für selektive Bereiche so zutrifft, da bei den Messungen von Elster-Geitel an Alkalilegierungen ebenfalls derart große Werte für $J_{\parallel}/J_{\perp}$ erhalten wurden, wie sie die Rechnung für *kompaktes* Metall bei weitem nicht ergibt[1]). Trotzdem kann wohl als vorläufiges Resultat festgehalten werden, daß eine *reine optische* Deutung der lichtelektrischen *Strom-Winkel*kurven im allgemeinen möglich erscheint, wenn die in der äußersten Grenzschicht der Kathode absorbierte Lichtenergie zugrunde gelegt wird.

Was nun weiterhin die lichtelektrischen *Strom-Frequenz*kurven betrifft, so liegt hier die Möglichkeit einer weiteren Entscheidung vor, nämlich durch Vergleich der Kurven, welche einerseits die Lichtintensität an der Innenseite der Kathode, andererseits die in der Oberflächengrenze absorbierte Lichtenergie darstellen. Allerdings ist eine exakte Durchrechnung über einen größeren, zusammenhängenden Spektralbezirk für den „normalen" Photoeffekt (den wir zunächst in Betracht ziehen wollen) in Ermangelung genauer optischer Daten im kurzwelligen Ultraviolett derzeit praktisch nicht möglich. Doch ist bisher soviel ersichtlich, daß der für die Einheit der *gesamt*absorbierten Energie ermittelte praktisch *lineare* Verlauf der Strom-Frequenzkurven auch für die Umrechnung auf *Oberflächenabsorption* ungeändert bleiben dürfte, da in den Frequenzbereichen des normalen Photoeffektes der Betrag $(n\varkappa/\lambda)$ sich ebenfalls ungefähr linear ändert. Eine rein optische Deutung dieser Kurven des „normalen" Photoeffektes ist also keinesfalls möglich.

Wir wenden uns schließlich einem dritten charakteristischen Verlauf der lichtelektrischen Stromkurven zu, nämlich dem *selektiven* Photoeffekt. Schon frühere Erfahrungen und insbesondere meine eigenen Messungen[2]) haben erkennen lassen, daß der selektive Photoeffekt in Spektralgebieten auftritt, wo der betreffende Körper ein optisch anomales Verhalten zeigt. Man könnte daher hier eher erwarten, daß eine rein optische Deutung möglich wäre (die bei der Beziehung auf die Einheit der *gesamt*absorbierten Energie jedenfalls *nicht* zutrifft). Ives glaubt, mit seinen Versuchen diesen Nachweis geführt zu haben. In den von ihm aufgenommenen Stromfrequenzkurven an dünnen Alkalischichten erscheinen im Falle $J_{\parallel}$ *Minima*, welchen bei $J_{\perp}$ *Maxima* entsprechen, und der gleiche anomale Verlauf

[1]) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **61**, 445, 1897. — [2]) Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 66, 76, 521, 1933.

findet sich in den entsprechenden Lichtverteilungskurven für die Alkaliseite der Trägermetalloberfläche wieder[1]) (Fig. 2). Rechnet man aber, was Ives nicht getan hat, auf diese Lichtverteilung um, so ergeben sich in *beiden* Kurven an der betreffenden Stelle *Minima*, so daß also der gleiche anomale Verlauf für beide Polarisationsrichtungen resultiert. Die optische Reduktion der lichtelektrischen Maxima ist also weder bei Ives gelungen, noch lassen die ansonsten vorliegenden Messungen anderer Autoren diesen Schluß zu.

Dieses Ergebnis wird insbesondere auch durch Messungen bestätigt, die ich selbst an Nichtleitern und Metallen im Sichtbaren und Ultraviolett, zu-

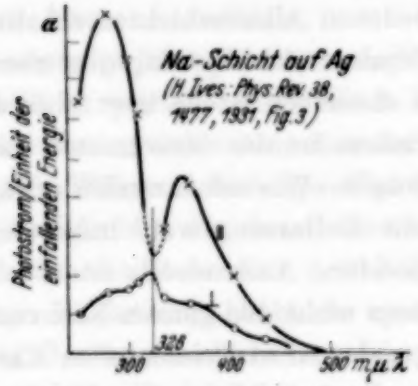


Fig. 2.

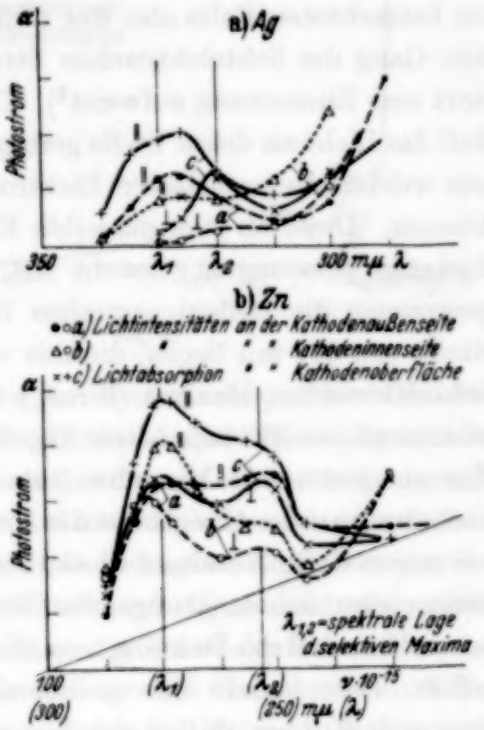


Fig. 3.

letzt auch mit polarisiertem Licht durchgeführt habe[2]). *Die Maxima bleiben für jede der möglichen Umrechnungen erhalten*, bloß das Intensitätsverhältnis ändert sich, worauf es aber in diesem Zusammenhange nicht ankommt. Aus Fig. 3 sind diese Unterschiede für die Beispiele Zn und Ag zu entnehmen. Als weiteres Resultat der hier durchgeführten Überlegungen kann also der Nachweis der *Existenz selektiver lichtelektrischer Maxima* angesehen werden. Da nun das Auftreten dieser Maxima sich von verschiedenen Umständen abhängig erwiesen hat, indem die selektive Überhöhung und die spektrale Lage Schwankungen erfahren können, und auch in der Deutung dieser Erscheinung bei verschiedenen Stoffen bis jetzt

[1]) H. Ives, Phys. Rev. **40**, 802, 1932. — [2]) Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 66, 76, 521, 1933; **92**, 359, 1934.

erhebliche Differenzen bestehen, erscheint es in diesem Zusammenhange angezeigt, die in dieser Hinsicht gewonnenen Resultate einer kritischen Überprüfung zu unterziehen.

Abgesehen von den Alkalien, hat man dem anomalen lichtelektrischen Stromverlauf erst anläßlich der Messungen mit adsorbierten Schichten nähere Beachtung geschenkt. Und zwar geht die von Suhrmann vertretene Auffassung dahin, daß eine optische Anomalie des Trägermetalls, im betrachteten Falle also das Reflexionsminimum des Silbers bei 316 mμ, den Gang der lichtelektrischen Stromkurve derart beeinflußt, daß dieselbe dort eine Einsenkung aufweist[1]). Der Zusammenhang wird derart gedeutet, daß das Licht an dieser Stelle geringer Reflexion bis zu einer Tiefe eindringt, aus welcher die ausgelösten Elektronen nicht bis an die Oberfläche gelangen können. Diese an sich plausible Erklärung wird nun von Ives, der auch derartige Messungen gemacht hat, bestritten. Er weist nach, daß genau genommen die Reflexionsminima für beide Polarisationsrichtungen an der Stelle von 316 mμ liegen, die mit verschiedenen Alkalischichten erhaltenen lichtelektrischen Maxima (für $J_{\parallel}$) bzw. Minima (für $J_{\perp}$) dagegen übereinstimmend bei 326 mμ (siehe Fig. 2). An derselben Stelle liegt aber auch das entsprechende Minimum bzw. Maximum in der berechneten Lichtverteilung an der Oberfläche des Trägermetalls. Wie schon vorher erwähnt, vermögen diese Resultate diese theoretische Auffassung wohl nahezulegen, bieten aber keinen genügenden Beweis hierfür. Andererseits ist es wahrscheinlich, daß die Deutung von Suhrmann nicht den ganzen Sachverhalt erfaßt. Denn gerade die von ihm wiedergegebenen experimentellen Kurven deuten darauf hin, daß es sich hier eher um die Ausbildung eines Maximums als die eines Minimums handelt. Wenn auch die aufgenommene lichtelektrische Kurve nicht weit genug reicht, um daraus allein einen sicheren Schluß zu ziehen, wird doch in Analogie zu anderen Messungen, die ich an Metallen und Isolatoren durchgeführt habe, von dem Auftreten eines *Maximums* gesprochen werden können. (Bei den von Ives reproduzierten Kurven kommt dies nicht zum Ausdruck, weil hier, wie schon vorher erwähnt, die von den *Alkalien* herrührenden Maxima ausgeprägt erscheinen.) Meine Versuche, bei denen ich speziell das Augenmerk auf den Zusammenhang der lichtelektrischen mit den optischen Selektivitäten bei verschiedenen Leitern und Nichtleitern gerichtet habe, führten zu einem Ergebnis, das wohl geeignet erscheint, in dieser Hinsicht Klarheit zu schaffen. Meine Untersuchungen erstreckten sich über das ganze Spektralgebiet vom Rot

[1]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **79**, 153, 1932.

bis zur Grenze der Ultraviolettdurchlässigkeit der Luft. Erst die so erhaltenen Kurven lassen das Verhältnis des „normalen" zum „selektiven" Photoeffekt so gut überblicken, daß man hieraus neue Schlüsse ziehen kann[1]) (Fig. 4). Ich konnte vor allem nachweisen, daß *ein lichtelektrisches Maximum stets in unmittelbarer Nähe einer optischen Eigenschwingung auftritt.* Auch für die Alkalien lassen die vorliegenden optischen Daten diese Tatsache erkennen. Danach wird man den *selektiven* lichtelektrischen Effekt als einen durch die optischen Anomalien bedingten auffassen können, der sich dem *normalen* Photoeffekt überlagert, ohne von Veränderungen desselben beeinflußt zu werden. Auch diesen letzteren Schluß konnte ich aus gewissen Experimenten ziehen, wie dies die Beispiele des Cu und Al deutlich zeigen[2]) (Fig. 5). Während die langwellige Grenze, auf die wir gleich noch zu sprechen kommen, infolge des durch die trockene Luft bedingten Einflusses auf die Kathodenoberfläche eine merkliche Verschiebung erfährt (und zwar nach kurzen Wellen zu), bleibt die spektrale Lage der lichtelektrischen Maxima (trotz der eventuell bedeutenden Veränderung der Stromkurven) völlig ungeändert. Zugleich sehen wir, daß von einem bei längeren Wellen auftretenden Maximum ein allmählicher Übergang zum linearen Anstieg des normalen Photoeffektes stattfindet. Dieser Kurvenverlauf läßt es fraglich erscheinen, ob nach der üblichen Auffassung das langwellige Ausbiegen der normalen lichtelektrischen Strom-Frequenzgeraden an ihrem Beginn bloß aus theoretischen Vorstellungen über den *normalen* Photoeffekt gedeutet werden kann. Wenn auch elektronentheoretische Untersuchungen zeigen (worauf wir später noch zu sprechen kommen), daß die ausgelösten Elektronen in selektiven und normalen Spektralbereichen offenbar gleiche Eigenschaften besitzen, wird man doch die Auffassung vertreten können, daß es sich in beiden Fällen um verschiedene Auslösungsprozesse handelt und daß jenes Ausbiegen der Strom-Frequenzgeraden im wesentlichen aus dem Übergang zu den längerwelligen Selektivitäten zu deuten ist.

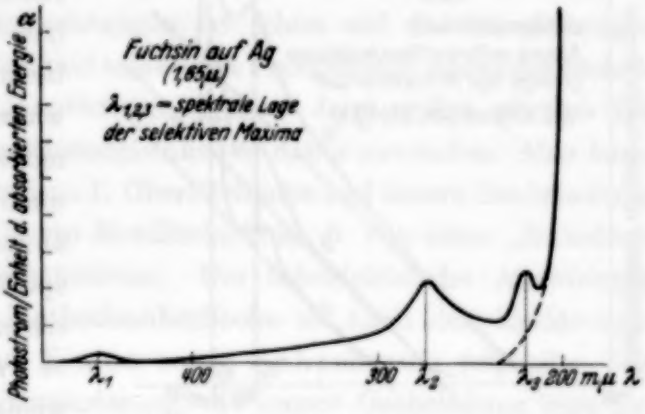


Fig. 4.

[1]) Fr. Hlučka, siehe Anmerkung 2, S. 491 — [2]) Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. **84**, 364, 1933.

Der in letzter Zeit näher untersuchte und auch theoretisch (von Fowler) gedeutete *Temperatur*einfluß, der eine Unschärfe der lichtelektrischen Grenze bedingen soll, dürfte danach als alleiniger Erklärungsgrund nicht ausreichen, vielmehr nur von sekundärer Bedeutung sein. Man hat dieser Erscheinung deshalb besondere Aufmerksamkeit gewidmet, weil ja die daraus ermittelte Grenzfrequenz ν_0 in der quantenmäßigen Deutung des äußeren Photoeffektes eine Rolle spielt, im Sinne des Einsteinschen Gesetzes: $h(\nu - \nu_0) = eV_m = h\nu - e\psi_K = \frac{1}{2} m v^2_{max}$. Wie wenig sicheren Aufschluß aber das gesamte Versuchsmaterial hierüber liefert, geht aus einer Bemerkung von Gudden („Lichtelektrische Erscheinungen", 1928) hervor: „Es ist eine offene Frage, ob $F_{(\lambda)}$ mit endlicher Tangente, mit der Tangente Null, oder gar asymptotisch die Wellenlängenachse erreicht." Nimmt man nun noch das vorher angeführte Gesamtkurvenbild hinzu, so muß man schließen, daß offenbar nur dem *ideellen Schnittpunkte* der Stromgeraden mit der Frequenzachse ein physikalischer Sinn zukommt und dieser Wert als *„langwellige Grenze"* zu bezeichnen ist. Das wäre auch im Einklang mit einem Resultat Suhrmanns, der angibt, daß die an verschiedenen Metalloberflächen aus der Neigung der lichtelektrischen Geraden berechnete langwellige Grenze ν_0 stets etwas kleiner als die direkt beobachtete sich ergab[1]). Dieses Einlaufen der Strom-Frequenzkurve in die Frequenzachse

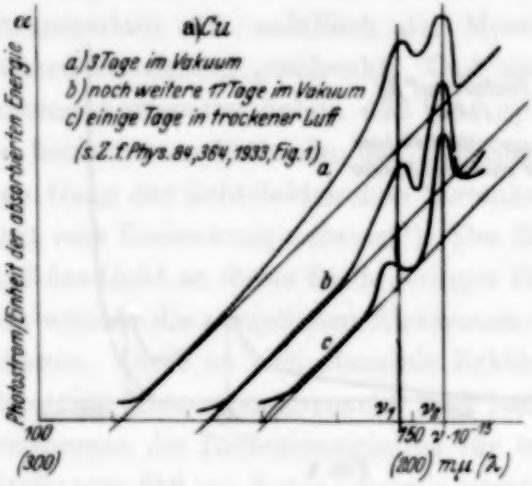

a) Cu
a) 3 Tage im Vakuum
b) noch weitere 17 Tage im Vakuum
c) einige Tage in trockener Luft
(s. Z. f. Phys. 84, 364, 1933, Fig. 1)
Photostrom/Einheit der absorbierten Energie
100
(300)
750 ν·10⁻¹³
(200) mμ (λ)

Fig. 5a.

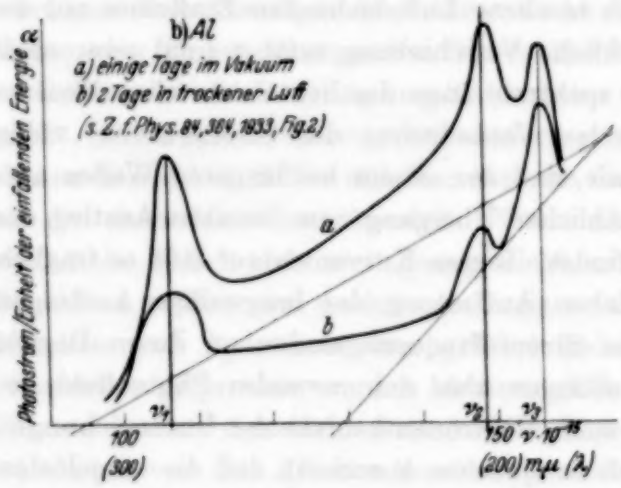


Fig. 5b.

[1]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925.

dürfte wohl die Empfindlichkeitsgrenze der verwendeten Apparatur darstellen. Andererseits wird gerade durch die *Entgasung* der Kathode, worauf wir jetzt zu sprechen kommen, die Grenzwellenlänge nach kurzen Wellen hin verschoben und damit die lichtelektrische Empfindlichkeit schon im Gebiet des Ultraviolett stark herabgesetzt.

Bei den bisherigen Betrachtungen ist schon auf die Auswirkungen (in Hinsicht auf den normalen und selektiven Photoeffekt) einer *Oberflächenbeeinflussung* der Kathode hingewiesen worden. Jetzt wollen wir uns den sich hier bietenden Verifikationsmöglichkeiten näher zuwenden. Man kann hier drei Gruppen unterscheiden: 1. Oberflächliche und innere Gasbeladung, 2. vom Trägermetall adsorbierte Metallschichten, 3. von einer „Zwischenschicht" adsorbierte Metallschichten. Die lichtelektrische Auswirkung der Gasbewegung an der Kathodenoberfläche ist nach den Erklärungsversuchen von Sende und Simon sowie Suhrmann[1]) folgende: Das adsorbierte Gas soll eine Verminderung, die innere Gasbeladung eine Erhöhung der Empfindlichkeit bewirken. Ferner heißt es bei Suhrmann: „Diese sogenannten „Adatome" werden polarisiert, indem ihr Valenzelektron in die Metalloberfläche gezogen wird. Die polarisierten Atome bilden dann eine Doppelschicht mit der *positiven* Beladung nach außen und setzen hierdurch das Austrittspotential herab; der Polarisationsgrad hängt von der Größe der Elektronenaffinität, d. h. der Austrittsarbeit des Trägermetalls, und von der Höhe des Ionisierungspotentials bzw. der Elektronenaffinität des Adatoms ab." Aber nicht alle Gase wirken in gleichem Sinne, so ist z. B. Wasserstoff elektro*positiv*, Sauerstoff dagegen elektro*negativ*; letzterer setzt also das Austrittspotential herauf. Die Stromkurve des geglühten Platins ist danach so zu deuten, daß zunächst die oberflächlich adsorbierten Sauerstoffmolekel entfernt werden, sodann ein Nachrücken von atomarem H aus dem Innern erfolgt, der aber nach und nach versiegt. Ferner gelangt man noch zu dem Begriff einer günstigsten (*optimalen*) Bedeckung der Oberfläche mit Adatomen, bei welcher die langwellige Grenze am weitesten hinausgerückt erscheint[2]). (Die Veränderung des Austrittspotentials bedeutet ja eine Verschiebung der langwelligen Grenze.) Man stellt sich vor, daß mit zunehmender Bedeckung sich die Dipole gegenseitig beeinflussen, wodurch das (bei elektropositivem Charakter) zunächst abnehmende Austrittspotential φ wieder zunimmt. Für die optimale Bedeckung Θ_0 wurde eine Schichtdicke von etwa 0,67 bis 3 Atomlagen festgestellt. Für den Höchstwert der selektiven Maxima der adsorbierten

[1]) R. Suhrmann, Phys. ZS. **30**, 939, 1929; M. Sende u. H. Simon, Ann. d. Phys. **65**, 697, 1921. — [2]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **55**, 701, 1929.

Alkaliatome (Gruppe 2) ergeben sich aber merklich größere Schichtdicken etwa von $\Theta_{max} = 5$ bis 12 Atomschichten. Auch dies deutet wieder auf eine gegenseitige Unabhängigkeit des selektiven und des normalen Photoeffektes voneinander. Dieselben Verhältnisse gelten auch für die Kathoden mit „Zwischenschicht" (Gruppe 3), wobei überdies ein additives Zusammentreten von Selektivitäten der „Adschicht" und des Trägermetalls bzw. der „Zwischenschicht" zu beobachten ist[1]). Dieses additive Verhalten habe ich auch durch Versuche an *Legierungen* festgestellt[2]).

Von Wichtigkeit wäre nun noch die Untersuchung, ob die spektrale Lage der *selektiven* Maxima durch die *Gasverhältnisse* an der Kathodenoberfläche beeinflußt wird. Ich habe schon vorher Versuche angeführt, mit denen ich eine *völlige Konstanz* in dieser Hinsicht nachweisen konnte. Ich habe diese Versuche noch umfassender gestaltet und für verschiedene Grade des Vakuums sowie für die beiden Polarisationsrichtungen einen etwaigen Einfluß an Kupfer festzustellen versucht. Das Resultat war abermals negativ; die Lage der beiden selektiven Maxima schwankt für alle elf unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Meßreihen bloß um 3 mμ! Die Messungen mit polarisiertem Licht ergaben überdies bei allen untersuchten Metallen das bemerkenswerte Resultat, daß *beiden* Richtungen lichtelektrische Maxima entsprechen[3]), die *gegeneinander etwas verschoben* erscheinen, und von denen das der *Normal*komponente des Lichtvektors entsprechende bedeutend überwiegt. (Der Unterschied wird um so größer, je besser das Vakuum.) (Fig. 6.) Damit wäre also die Auffassung über den sogenannten „Vektoreffekt", die man bisher aus den Beobachtungen an den Alkalien gebildet hat, zu modifizieren. Und zwar dürfte auch für die Alkalien dieselbe Auffassung zutreffen wie für die anderen Metalle, denn

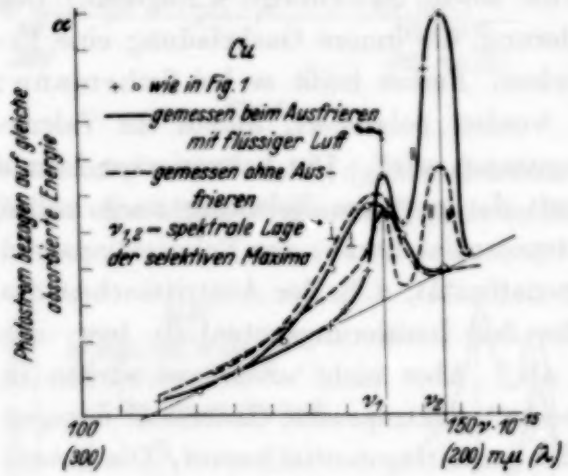


Fig. 6.

[1]) Siehe Anm. 1, S. 491; ferner R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **30**, 161, 1932. — [2]) Fr. Hlučka, ZS. f. Phys. **84**, 367, 1933. — [3]) Bisher war eine selektive Wirksamkeit der Komponente $J_\perp$ mit Sicherheit bloß bei Ca nachgewiesen, aber auch hier wurde nicht mit polarisiertem Licht gearbeitet (Pringsheim u. Pohl, 1913).

schon die bisher vorliegenden Messungen der optischen Konstanten[1]) lassen darauf schließen, daß bei den Alkalien die Parallelkomponente des Lichtvektors die Eigenschwingung nicht anregt, womit auch der Ausfall des selektiven Effektes für diese Komponente erklärt wäre.

Aus den von mir aufgenommenen Kurven an *Kupfer* kann auch entnommen werden, daß der oberflächliche Gaseinfluß selbst auf ein so empfindliches Metall wie Cu hinsichtlich der lichtelektrischen Daten nur gering ist. Außer der Konstanz der selektiven Maxima weisen alle Kurven *dieselbe* langwellige Grenze von $\lambda = 260$ mμ auf, in dem Bereich vom *Hochvakuum bis zu einigen mm Luftdruck* in der Zelle. Erst wenn trockene atmosphärische Luft längere Zeit einwirkte, wurde die langwellige Grenze bis 230 mμ verschoben. Auch in diesem Falle blieb die Lage der lichtelektrischen Maxima erhalten, während die *Empfindlichkeit* im Verhältnis 60 : 1 abnahm! — Bei Versuchen *unterhalb Sättigung* wurde bloß eine geringe Verschiebung der Maxima konstatiert, die wegen der Nähe der Undurchlässigkeitsgrenze der Luft nicht völlig klargestellt werden konnte.

Es sei schließlich noch auf den Einfluß *verschiedener Gase* auf die Kathode hingewiesen. Bisher vorliegende Messungen an Alkalien[2]) zeigen eine beträchtliche Verschiebung der selektiven Maxima. Da aber in diesen Fällen die optischen Kurven nicht aufgenommen wurden, lassen sich hieraus noch keine Schlüsse ziehen. Immerhin ist bereits aus Versuchen von Fleischer und Dember[3]) zu entnehmen, daß eine entsprechend große Verschiebung der Absorptionskurve bei K auftreten kann.

Zusammenfassung.

Mit dem hier Dargestellten sollten, um es kurz zusammenzufassen, jene experimentellen Ergebnisse hervorgehoben werden, welche für die Erkenntnis des lichtelektrischen Energieumsatzes sichere Anhaltspunkte bieten. Hier liegen bisher folgende Feststellungen vor:

1. Aus elektronentheoretischen Betrachtungen über den Auslösevorgang folgt, daß die lichtelektrischen Elektronen praktisch nur aus einer dünnen Oberflächenschicht stammen, deren Tiefe bedeutend kleiner ist als die benutzten Lichtwellenlängen.

2. Der periodische lichtelektrische Effekt an dünnen Schichten zwingt zur Annahme, daß die Lichtverteilung an der Kathodenoberfläche den lichtelektrischen Energieumsatz bestimmt.

---

[1]) M. K. Frehafer, Phys. Rev. **15**, 110, 1920. — [2]) R. Fleischer, Ann. d. Phys. **82**, 243, 1927; R. Fleischer u. H. Teichmann, ZS. f. Phys. **67**, 181, 1931. — [3]) R. Fleischer u. H. Dember, ZS. f. techn. Phys. **7**, 133, 1926.

3. Der Zusammenhang zwischen Photostrom und Einfallswinkel des Lichtes wird für beide Polarisationsrichtungen am besten gedeutet durch die Lichtabsorption an der Kathodenoberfläche.

4. Die Maxima in den lichtelektrischen Strom-Frequenzkurven bleiben für jede der möglichen Umrechnungen (auf gesamtabsorbierte Energie, Lichtverteilung an der Kathodenoberfläche nach außen bzw. innen, Absorption in einer dünnen Oberflächenschicht) erhalten, bloß das Intensitätsverhältnis ändert sich. Danach war bisher eine Entscheidung über die zwei letztgenannten Umrechnungen nicht möglich, man kann aber annehmen, daß die Umrechnung auf die in der Oberflächengrenze absorbierte Lichtenergie dem lichtelektrischen Energieumsatz am besten entspricht.

Bezüglich des *selektiven* Effektes wurde auf das in früheren Arbeiten (siehe Anmerkung 2, S. 490) gewonnene bemerkenswerte Resultat erneut hingewiesen, wonach die lichtelektrischen mit den optischen Singularitäten eng zusammenhängen. Damit ergaben sich auch für die Frage nach der sogenannten „langwelligen Grenze" neue Gesichtspunkte. Unklar hingegen sind noch die Bedingungen der lichtelektrischen Empfindlichkeit, quantitativ genommen. Hier ist mit den bisherigen Experimenten (Entgasung, Sensibilisierung durch Adsorption)[1]) zwar viel empirisches Material gesammelt worden, aber die theoretische Auswertung steckt noch in den Anfängen.

Wie schon zu wiederholten Malen danke ich auch hier Herrn Prof. Dr. E. Lohr für die Förderung meiner Arbeiten, welche die Grundlage für die hier mitgeteilten kritischen Folgerungen geboten haben, desgleichen Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer für den zur Verfügung gestellten Monochromator.

Brünn, Physik. Institut der Deutschen Techn. Hochschule, April 1935.

---

[1]) R. Suhrmann (l. c. S. 181) bringt offenbar in diesem Sinne zum Ausdruck, daß „das spektrale Maximum hoher Ausbeute in erster Linie auf die selektive Lichtabsorption des fein verteilten, dem Trägermetall *nicht* unmittelbar aufliegenden Alkalimetalls zurückzuführen ist, und daß nur die Lage und Gestalt dieses Maximums durch die Lichtintensität an der Oberfläche des Trägermetalls beeinflußt wird".

Ausbeutemessungen beim Stoß langsamer Elektronen mit Edelgasatomen.

Von **Heinz Maier-Leibnitz** in Göttingen.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1935.)

Die Anregung von Helium, Neon und Argon durch Elektronenstoß wird mit Hilfe einer elektrischen Vielfachstoßmethode untersucht. Es werden zwei Methoden angegeben, um bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten die Gesamtausbeute bei einem Stoß, d. h. die Anregungswahrscheinlichkeit aller Terme zusammen, mit guter Genauigkeit zu messen. Es ergeben sich Ausbeuten von einigen Prozent (siehe Fig. 11). Außerdem werden einige Aussagen über die Anregungsfunktionen einzelner Terme gemacht (siehe Fig. 13). Es ergeben sich teilweise sehr scharfe Maxima der Ausbeute innerhalb 1 Volt über der Anregungsspannung.

Das quantitative Studium der Übertragung von Energie beim Stoß von Elektronen mit Atomen hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Insbesondere ist die elastische und unelastische Streuung beim Einzelstoß und der Gang der Ausbeute an anregenden Stößen mit der Geschwindigkeit untersucht worden. Es wurden außerdem mit Hilfe der Wellenmechanik quantitative Aussagen über den Stoßvorgang gemacht, die großenteils mit den Experimenten übereinstimmen. Es bleibt jedoch bei diesen Messungen und Rechnungen eine empfindliche Lücke: In der unmittelbaren Nähe der kritischen Potentiale liefern sowohl Experiment wie Theorie sehr unsichere Werte. Aus älteren qualitativen Messungen, die zur Bestimmung von kritischen Potentialen verwendet wurden, schien zu folgen, daß bei jedem Sprung unmittelbar hinter der Anregungsspannung schon eine relativ große Ausbeute erreicht wird. Im Gegensatz dazu zeigten die meisten Messungen von optischen Anregungsfunktionen einen langsamen Anstieg über einen Bereich von mindestens 5 bis 10 Volt.

Für die Theorie ist der Verlauf der Anregungsfunktionen in der Nähe der kritischen Potentiale deshalb interessant, weil infolge der langen Verweilzeit des stoßenden Elektrons im Atomverband große Störungen des Atomfeldes entstehen, und so andere Prozesse eintreten als im Falle schneller Elektronen, der eine große Analogie zu der Absorption von Lichtquanten zeigt. Für die Anwendung der Ergebnisse auf die Entladungen verdünnter Gase sind ebenfalls gerade die Ausbeuten bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten wichtig, insbesondere, wenn es gelingt, die Gesamtausbeuten für die Anregung zu messen und mit denen für die Ionisation zu vergleichen.

Sponer[1]) hat in einer Untersuchung an Quecksilber als erste eine Methode verwendet, die sich an die älteren Anordnungen anschließt, wie sie zur Bestimmung von Anregungsspannungen verwendet wurden. Später hat Seiler[2]) diese Untersuchungsmethode in verfeinerter Form wieder aufgenommen. Es zeigte sich, daß es mit dieser Methode möglich ist, gerade die kleinen Geschwindigkeiten gut zu erfassen und auch absolute Ausbeuten einfach zu bestimmen. Die vorliegende Untersuchung wurde als Fortführung dieser Arbeiten unternommen. Dabei wurde die Untersuchungsmethode weiter ausgebaut. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, alle Fehlermöglichkeiten zu erkennen, um die Genauigkeit der Endresultate richtig angeben zu können.

Beschreibung der Apparatur. Fig. 1 zeigt schematisch die Anordnung. Ihre Form ist von Harries[3]) angegeben worden. Harries und später Ramien[4]) verwendeten sie zur Bestimmung der Übertragung von Schwingungsenergie durch Elektronenstoß bei Molekülen. Seiler maß damit Ausbeuten bei Quecksilber. Die Anordnung ist rotationssymmetrisch. Elektronen, die vom Glühdraht in der Mitte ausgehen, werden durch ein Feld zwischen Glühdraht und innerem Zylinder beschleunigt und treten zum Teil durch den Schlitz in den Stoßraum ein. Der Stoßraum ist feldfrei. Die Elektronen diffundieren unter zahlreichen Stößen mit dem eingefüllten Gase zum Teil nach dem äußeren Zylinder, wo sie durch ein Netz auf den Auffänger gelangen können. Zwischen Stoßraum und Auffänger können beliebige Gegenfelder angebracht werden, um den Strom der ankommenden Elektronen zu analysieren.

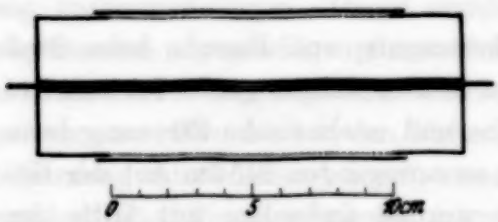


Fig. 1. Schema der Anordnung.

Die praktische Ausführung war sehr ähnlich der von Ramien und Seiler. Der Stoßraum bestand aus zwei koaxialen Zylindern von 1,5 bzw. 25 mm Radius. Die Länge des Stoßraums war 150 mm. Durch einen Schlitz von 0,2 mm Breite traten die Elektronen aus dem inneren Zylinder aus. Die Elektronenquelle war ein Wolframeinkristall von 0,12 mm Durchmesser. Den größten Teil der Oberfläche des äußeren Zylinders bildete ein Drahtnetz von 0,25 mm Maschenabstand, hinter dem in 1,5 mm Abstand der Auffänger lag. Der Auffänger war durch Quarz, der Glühdraht durch Hartglas

[1]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **7**, 185, 1921. — [2]) R. Seiler, ebenda **83**, 789, 1933. — [3]) W. Harries, ebenda **42**, 26, 1927. — [4]) H. Ramien, ebenda **70**, 353, 1931.

gegen den Stoßraum isoliert. Die Metallteile waren aus Kupfer. Die Anordnung war in ein Hartglasrohr eingeblasen, so daß keine Schliffe und Kittstellen nötig waren. Um eine Oxydation des Kupfers beim Verblasen zu vermeiden, wurde dabei ein Stickstoffstrom durch das Rohr geleitet. Nach dem Einbau wurde das Rohr in der üblichen Weise bei etwas über 400° C ausgeheizt und in Wasserstoff reduziert. Kriterien für völlig einwandfreie Bedingungen waren die vollkommene Erhaltung des Vakuums beim Stehenlassen und das Verschwinden aller Kontaktpotentiale, das bei völliger Reduktion erreicht werden konnte. Das eingebaute Rohr wurde durch eine dauernd gekühlte Gasfalle vor Dämpfen geschützt.

Die Schaltung war die gewöhnliche Spannungsteilerschaltung. Beschleunigungs- und Gegenspannung wurden von derselben Batterie abgegriffen. Der Auffängerstrom wurde mit einem Galvanometer, dessen Empfindlichkeit 10^{-9} Amp. pro Skalenteil war, gemessen. Teilweise wurde auch ein etwa 20mal empfindlicheres Instrument verwandt. Die Emission wurde mit einem zweiten Galvanometer gemessen. Für die Messung Hertzscher Differenzkurven[1]), sowie für die Einstellung eines konstanten Verhältnisses von Beschleunigungs- und Gegenspannung waren einfache Hilfseinrichtungen angebracht, die die Messungen erleichterten. Ein Teil der Gegenspannungskurven wurde mit einer einfachen Apparatur registriert. Der Schieber eines guten Widerstandes war mit der Bewegung des Registrierpapiers direkt gekoppelt. So war die Verschiebung der Gegenspannung proportional, während in der anderen Koordinate der Galvanometerausschlag abgebildet wurde. Als Spannungsmarken wurden Lichtmarken aufgedruckt. Die Anordnung arbeitete trotz ihrer Einfachheit sehr gut, und es wurde eine große Zeitersparnis erzielt.

Im allgemeinen wurde mit Auffängerströmen von etwa 2 bis $5 \cdot 10^{-8}$ Amp. gearbeitet (mit dem empfindlichen Instrument etwa zehnmal weniger). Die Geschwindigkeitsverteilung war nicht bei allen Glühdrähten gleich und schwankte zwischen 0,7 und 1,0 e-Volt Halbwertsbreite. Bei 1 e-Volt Halbwertsbreite war die mittlere Energie der Elektronen etwa 0,5 e-Volt größer als die Beschleunigungsspannung.

Allgemeines zur Meßmethodik. Seiler hatte bei Quecksilber die Ausbeuten aus der Auswertung von Gegenspannungskurven abgeleitet. Das Verfahren ist kurz folgendes: Die in den Stoßraum eintretenden Primärelektronen werden den Auffänger in verringerter Anzahl und zum Teil mit verringerter Geschwindigkeit erreichen. Die Zahl vermindert sich durch

[1]) Siehe S. 503.

Rückdiffusion zum inneren Zylinder und durch Verlust am Netz und an den Seitenwänden des Stoßraumes. Die Geschwindigkeit sinkt durch unelastische Stöße mit den zu messenden Gasen. Seiler macht die Annahme, daß der Diffusionsverlust für Elektronengruppen verschiedener Geschwindigkeit prozentisch gleich ist. Er bestimmt durch Analyse der Gegenspannungskurven die relative Anzahl der schnellen und der langsamen Elektronen nach dem Durchgang durch den Stoßraum und berechnet daraus die Ausbeuten. Haben aber langsame und schnelle Elektronen verschiedene freie Weglängen, und ist die Stoßzahl hoch, so werden die Diffusionsverluste verschieden sein, und das Verfahren führt zu großen Fehlern. Eine allgemeinere Methode wird dies mitberücksichtigen müssen. Es zeigt sich, daß das in einfacher Weise nur für die Elektronen möglich ist, die den Stoßraum ohne Energieverlust durchlaufen. Der den Auffänger erreichende Strom solcher Elektronen wird außer durch die Diffusionsverluste durch die unelastischen Stöße vermindert. Durch die Betrachtung seines Ganges mit dem Druck und mit der Beschleunigungsspannung gelingt es, die Diffusionsverluste zu eliminieren. Die Verluste durch unelastische Stöße werden zur Ausbeutebestimmung benutzt. Man kann mit dieser Methode die Gesamtausbeute messen, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Stoß irgendein Quantenübergang angeregt wird.

Die Methode soll nun im einzelnen diskutiert werden. Der Messung sind die folgenden Größen zugänglich: Der auf den Auffänger gelangende Strom A, der auf dem inneren Zylinder und auf den Wänden des Stoßraumes aufgefangene Strom E, die Beschleunigungsspannung V und die Gegenspannung U, sowie der Druck p des Gases. Die Emission E ist ein Maß für den in den Stoßraum eintretenden Strom, denn dieser ist E proportional, wenn E groß ist gegen A, und solange nicht durch Stöße im Beschleunigungsfelde wesentliche Störungen auftreten. Da die Diffusion der Elektronen von ihrer Zahl unabhängig ist, solange sie keine Raumladungen verursachen, wird der Quotient A/E bei kleinen Strömen unabhängig von E sein. Der „reduzierte Auffängerstrom" A/E ist also unabhängig von der Emission des Glühdrahts in jedem Gas durch die drei Größen U, V und p eindeutig bestimmt. In den Auswertungen wurde daher nur A/E verwendet und einfach als Auffängerstrom I bezeichnet. Läßt man nun den Druck vorläufig konstant, so wird der Auffängerstrom allgemein durch eine Fläche über der $U\,V$-Ebene dargestellt. Die Kurven $V =$ constans auf dieser Fläche sind die Gegenspannungskurven, wie sie Seiler gemessen hat. Doch ist bei Seiler für jede Kurve ein Faktor unbestimmt, da er auf die Messung der Emission verzichten konnte. Die Kurven $U = 0$ sind Stromspannungs-

kurven, wie sie in früheren Arbeiten häufig gemessen wurden[1]). Die Differenzen der Kurven $U = 0$ und U gleich einem kleinen Voltwert (z. B. 0,2 Volt) hat Hertz[2]) zur genauen Festlegung von kritischen Potentialen verwandt.

Zur Diskussion der Stromfläche beginnen wir mit den Gegenspannungskurven, deren Eigenschaften schon von Harries, Ramien und Seiler ausführlich behandelt worden sind. Vorläufig soll nur von solchen Gegenspannungskurven die Rede sein, die von Elektronen einheitlicher Energie gebildet werden. Die charakteristische Form dieser Kurven entsteht durch die Richtungsverteilung der ins Gegenfeld eintretenden Elektronen und wird durch verschiedene Faktoren modifiziert. Diese Faktoren sind vor allem die Behinderung der verschiedenen Elektronenrichtungen durch das Netz, die Krümmung der Elektronenbahnen vor dem Netz durch den Durchgriff des Gegenfeldes und die Störung durch Stöße im Gegenfeld. Eine Berechnung der Form von Gegenspannungskurven mit Berücksichtigung der verschiedenen Faktoren läßt sich nicht durchführen; doch konnte schon Harries zeigen, daß die Gegenspannungskurven in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten „ähnlich" sind, wenn nur die freie Weglänge gleich ist. Auch bei verschiedener freier Weglänge bleibt die Ähnlichkeit angenähert erhalten. „Ähnlich" bedeutet, daß zwei Kurven verschiedener Elektronenenergie durch affine Verzerrung ineinander übergeführt werden können. Es ist also

$$i/i_0 = f\left(\frac{U}{V}\right),$$

wenn i_0 den Auffängerstrom bei der Gegenspannung Null bedeutet. Eine kleine Störung dieser Ähnlichkeit kann dadurch eintreten, daß sich während des Abbremsens die freie Weglänge verschieden ändert. Wesentlich ist eine weitere Störung, die bei größeren Elektronengeschwindigkeiten auftritt, nämlich die Störung durch Reflexionen am Auffänger. Dadurch können Änderungen bis zu 20% entstehen; vor allem werden die Werte bei kleinen Gegenspannungen stark beeinflußt. Die von Seiler benutzte Auswertungsmethode würde dann Fehler bis zu 50% ergeben.

In Fig. 2 ist als Beispiel eine experimentell gemessene Gegenspannungskurve abgebildet. Die Kurve ist in Helium aufgenommen, die Elektronengeschwindigkeit war 17,5 e-Volt; es treten also noch keine unelastischen Stöße auf.

---

[1]) Z. B. E. G. Dymond, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 291, 1925. — [2]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923.

Bisher war nur der Fall betrachtet worden, daß Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit ins Gegenfeld eintreten. Finden im Stoßraum auch unelastische Stöße statt, so werden auch langsamere Elektronen ins Gegenfeld eintreten. Es entsteht eine zusammengesetzte Gegenspannungskurve. Sie ist einfach die Summe der Gegenspannungskurven der verschiedenen Komponenten, und zwar in dem Verhältnis, in dem sie sich im Stoßraum dicht vor dem Netz befinden. Fig. 3 zeigt eine solche zusammengesetzte Gegenspannungskurve, die in Argon bei 14,0 e-Volt aufgenommen ist. In der Figur ist auch die zeichnerische Trennung der drei Komponenten 14,0, 2,5 und 1,9 e-Volt ausgeführt. Nach dieser Methode hat Seiler seine Messungen in Quecksilber ausgewertet.

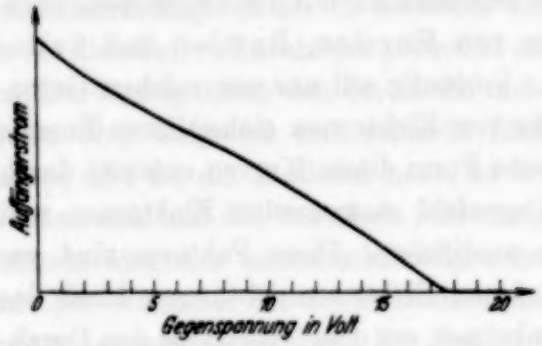


Fig. 2. Gegenspannungskurve in Helium bei 17,5 e-Volt.

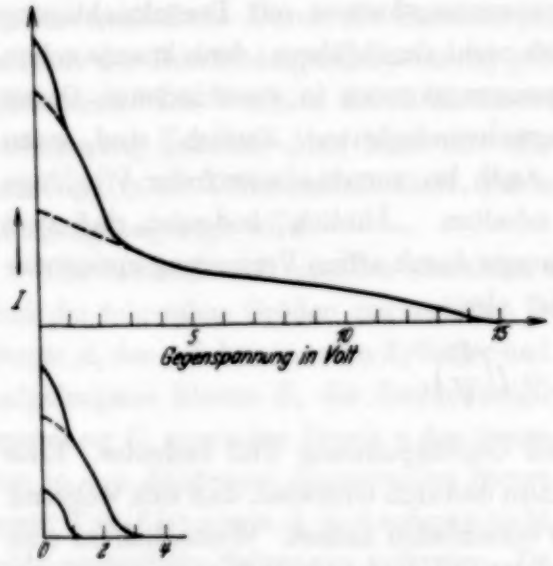


Fig. 3. Gegenspannungskurve in Argon bei 14,0 e-Volt.

Die endliche Breite der Energieverteilung, die bisher nicht berücksichtigt war, äußert sich auch in einer Überlagerung verschiedener Gegenspannungskurven. Es ist leicht einzusehen, daß das nur am Ende der Kurven einen wesentlichen Einfluß auf die Form hat. Anders ist das bei den Elektronen, die unelastisch gestoßen haben und deren Energie oft nicht mehr groß ist im Vergleich mit der Breite der Energieverteilung der Primärelektronen. Dann spielt auch der Verlauf der Anregungsfunktion für die Form eine Rolle. Davon wird später noch die Rede sein.

Die Diffusionsvorgänge im Stoßraum. Bestimmung von Gesamtausbeuten aus Stromspannungskurven. Um zu verstehen, warum z. B. bei der Gegenspannung Null der Auffängerstrom sich mit der Beschleunigungsspannung ändert, müssen wir den Diffusionsvorgang im Stoßraum etwas näher be-

trachten. Wir bedienen uns dabei der Diffusionstheorie von Hertz[1]). Zur rechnerischen Behandlung nehmen wir an, daß der Einfluß der Seitenwände zu vernachlässigen ist; wir lassen sie also ins Unendliche rücken und betrachten den Fall zweier unendlich langer koaxialer Zylinder mit den Radien r_0 (innerer Zylinder) und r_a (äußerer Zylinder). Ferner nehmen wir an, daß der ganze innere Zylinder Elektronen emittiert, nicht nur, wie es in Wirklichkeit der Fall ist, ein schmaler Schlitz auf diesem. Da die Diffusion der Elektronen unabhängig voneinander erfolgt, sind die beiden Fälle durchaus gleichwertig. Schließlich ist es für eine einfache Behandlung nötig, anzunehmen, daß die Elektronen vom inneren Zylinder nicht nur senkrecht, sondern nach allen möglichen Richtungen gleichmäßig ausgehen. Die daraus entstehenden Fehler sind in einer Arbeit von Bartels und Nordstrom[2]) ausführlich diskutiert worden. Sie sind klein, sobald die Stoßzahl groß genug ist.

Die Diffusionsgleichung für den vorliegenden Fall lautet:

$$i(r) = -\frac{v\lambda}{3}\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}r},$$

i ist die Stromdichte, ϱ die Ladungsdichte, v die Geschwindigkeit, λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen, i_a der auf die Flächeneinheit des äußeren Zylinders auftreffende Strom. Die Kontinuitätsbedingung ist

$$ir = i_0 r_0 = i_a r_a.$$

Für die Ladungsdichte ϱ ergibt sich, wenn man berücksichtigt, daß am Auffänger, also für $r = r_a$, die Ladungsdichte Null sein muß

$$\varrho = \frac{3\, i_a r_a}{\lambda v} \ln \frac{r_a}{r}.$$

Von den so im Stoßraum verteilten Elektronen gelangt nur ein Teil auf den äußeren Zylinder, der Rest diffundiert nach dem inneren Zylinder und geht für die Strommessung verloren. Der ursprünglich von 1 cm Länge des inneren Zylindermantels ausgehende Emissionsstrom ist also die Summe des auf die entsprechende Fläche des Auffängers gelangenden Stromes A und des Stromes der zurückdiffundierenden Elektronen I_r:

$$E = A + I_r = 2\pi i_a r_a + 2\pi i_r r_0.$$

Die Stromdichte der zurückdiffundierenden Elektronen ist:

$$i_r = \varrho_0 \bar{v},$$

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925. — [2]) H. Bartels u. C. H. Nordstrom, ebenda **68**, 42, 1931.

wo ϱ_0 die Ladungsdichte am inneren Zylinder und $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeitskomponente der auftreffenden Elektronen in der Richtung senkrecht zum Zylinder ist. Es ist

$$\bar{v} = \frac{v}{4\pi} \int_0^{\pi/2} 2\pi \sin\varphi \cos\varphi \, \mathrm{d}\varphi = \frac{v}{2},$$

also

$$i_r = \frac{3 i_a r_a}{2\lambda} \ln \frac{r_a}{r_0}$$

und

$$E = A\left(1 + \frac{3 r_0}{2\lambda} \ln \frac{r_a}{r_0}\right).$$

Wir bekommen also einen um so kleineren Auffängerstrom, je kleiner die freie Weglänge der Elektronen ist. Die so berechneten Verluste sind ziemlich groß; z. B. gelangt nach dieser Rechnung bei einer freien Weglänge von 1,5 mm nur noch der dritte Teil der Emission auf den Auffänger, wenn man die Zylinderradien der Meßanordnung einsetzt. Die wirklichen Verluste werden noch größer sein, weil auch noch an den Wänden und an dem nicht als Auffänger ausgebildeten Teil des äußeren Zylinders druckabhängige Verluste auftreten. Fig. 4 zeigt den experimentell aufgenommenen Gang des Auffängerstroms mit dem Druck, wie er bei Elektronen von 10,5 e-Volt in Argon auftritt.

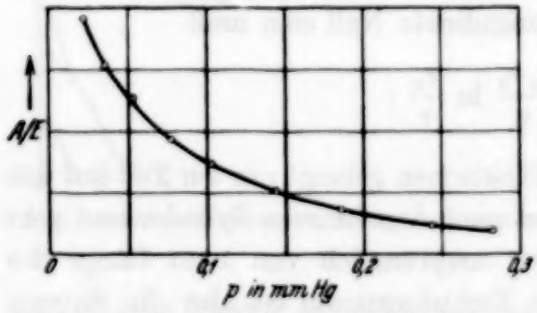


Fig. 4. Abhängigkeit des Auffängerstroms vom Druck. Argon bei 10 e-Volt.

Nun ist ohne weiteres verständlich, warum bei Stromspannungskurven der Strom nicht konstant ist. Fig. 5 zeigt oben eine Kurve für $U = 0$ in He bei 0,326 mm Druck. Solange keine unelastischen Stöße auftreten, also bis etwa 19 e-Volt, ist der Stromverlauf durch die mit der Elektronengeschwindigkeit sich ändernde freie Weglänge zu erklären. Oberhalb 19 e-Volt überlagert sich die Diffusion schneller und langsamer Elektronen. Da die langsamen Elektronen erst im Stoßraum durch die unelastischen Stöße entstehen, werden bei ihnen die Verluste anderen Gesetzen gehorchen als denen der Primärelektronen, außer in dem einfachsten Falle, daß die

freien Weglängen in beiden Fällen die gleichen sind. Es wird also nicht möglich sein, auch bei bekannter Ausbeute an unelastischen Stößen den Verlauf der Kurve quantitativ vorherzusagen, und ebensowenig, aus dem gemessenen Verlauf die Ausbeute zu bestimmen. Anders wird dies, wenn wir Stromspannungskurven bei solchen Gegenspannungen betrachten, bei denen nur noch schnelle Elektronen den Auffänger erreichen können. Wir werden dabei zweckmäßig die Gegenspannung gleich einem konstanten Bruchteil der Beschleunigungsspannung wählen, wobei der Faktor so gewählt werden muß, daß bei der größten in der Messung vorkommenden Elektronenenergie die Gegenspannung noch ausreicht, um die schnellsten durch unelastische Stöße entstandenen Elektronen zurückzuhalten. Dadurch, daß wir U/V konstant halten, nützen wir die „Ähnlichkeit" der Gegenspannungskurven aus. Auf diese Weise ist die untere Kurve der Fig. 5) erhalten. Unterhalb 19 e-Volt ist der Verlauf ähnlich der oberen Kurve mit Gegenspannung Null. Man kann sogar sagen, daß die Kurve $U = V/3$ den Einfluß der freien Weglänge reiner zeigt, weil bei einer solchen Gegenspannung der Einfluß der störenden Reflexionen sich viel weniger bemerkbar macht.

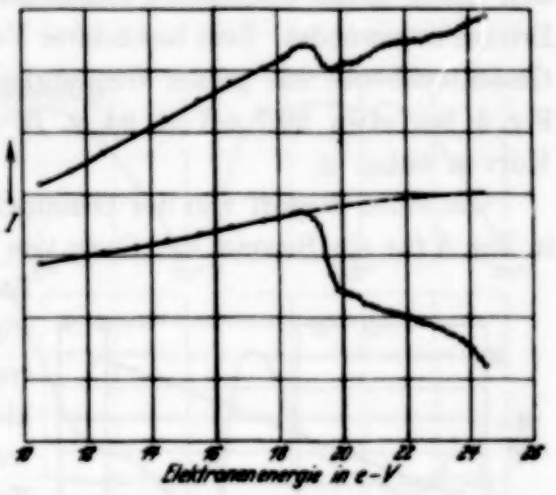


Fig. 5. Stromspannungskurven in Helium bei 0,326 mm Druck. Oben Gegenspannung $U = 0$, unten („Meßkurve") $U = V/3$.

Gäbe es oberhalb 19 e-Volt keine unelastischen Stöße, so würde sich die Kurve in der gestrichelten Form fortsetzen. Diese ergibt sich mit Hilfe der Wirkungsquerschnittskurve von Helium entweder durch Fig. 4, oder durch direkte Extrapolation aus dem Verlauf unterhalb 19 e-Volt. Die Annahme bei dem letzteren Verfahren ist, daß man innerhalb des vorkommenden ziemlich kleinen Bereichs die Kurve in Fig. 4 durch eine Exponentialkurve annähern kann. Das ist in Wirklichkeit der Fall. Daher wurde dieses einfache Verfahren allgemein angewendet.

Der Abfall der experimentellen Werte gegenüber dieser „elastischen Kurve" kann zur Ursache nur die Verminderung der Zahl der schnellen Elektronen durch unelastische Stöße haben. Ist der Strom ohne unelastische Stöße I_{el}, so bleibt davon nach n Stößen noch der Strom $I_{el} e^{-\eta n}$ übrig. Dabei ist η die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Stoß ein

unelastischer Übergang stattfindet, also die Gesamtausbeute beim Einzelstoß. Diese Gesamtausbeute folgt also durch die einfache Beziehung

$$\ln I_{el} - \ln I = \eta n$$

direkt aus I, I_{el} und der Stoßzahl n. Dieses Auswertungsverfahren zeichnet sich durch große prinzipielle Einfachheit aus und wurde mit sehr gutem Erfolge angewendet. Sein besonderer Vorteil ist der, daß es den Verlauf der Gesamtausbeute mit großer Genauigkeit liefert. Der kleine Buckel in der Fig. 5 bei etwa 20,7 e-Volt ist z. B. bestimmt reell und tritt in allen Kurven auf.

Um einen Begriff von der Genauigkeit der Absolutwerte zu geben, ist in Fig. 6 für ein Beispiel der Gang von ηn mit der Stoßzahl gegeben. Die Steigung der Kurve bedeutet (in der Figur bis auf einen Faktor) die Anregungswahrscheinlichkeit η. Die bei kleinen Stoßzahlen auftretenden Abweichungen sind wohl systematischen Fehlern in der Legung der „elastischen Kurven" zuzuschreiben, die sich bei kleinen Ausbeuten besonders auswirken. Bei größeren Ausbeuten geht dieser Fehler allmählich nur noch proportional ein. Daß die Gerade nicht durch Null geht, ist nicht unzulässig, da auch der Nullpunkt durch einen Fehler der elastischen Kurve beeinflußt wird. Der Fehler von η, also der Steigung der durchgelegten Geraden, dürfte etwa 10% betragen. Dazu kommt noch der mittlere Fehler der Stoßzahlbestimmung.

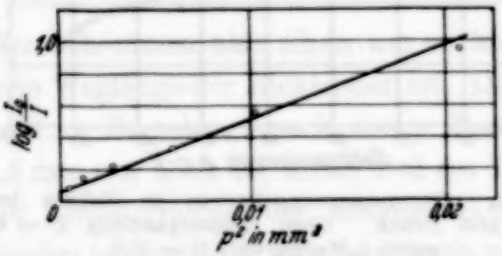


Fig. 6. Ausbeuten als Funktion des Quadrats des Drucks. Argon 12,5 e-Volt.

Bemerkungen zur Stoßzahl. Harries und Hertz[1]) haben aus der Hertzschen Diffusionstheorie für langsame Elektronen die Zahl der Stöße, die Elektronen bekannter freier Weglänge zwischen zwei koaxialen, unendlich langen Zylindern ausführen, berechnet. Die Formel lautet:

$$n = \frac{3}{4}\frac{r_a^2}{\lambda^2}\left(1 + \frac{r_0^2}{r_a^2} - \frac{1 - \frac{r_0^2}{r_a^2}}{\ln \frac{r_a}{r_0}}\right).$$

In diese Formel gehen die Hauptvoraussetzungen der Diffusionstheorie mit ein. Die erste ist die, daß die Apparatdimensionen groß sein müssen gegen

[1]) W. Harries u. G. Hertz, ZS. f. Phys. **46**, 177, 1927.

die freie Weglänge der Elektronen. Zweitens ist angenommen, daß die Streuwahrscheinlichkeit beim Einzelstoß für alle Winkel gleich ist, d. h. daß die Atome wie elastische Kugeln reflektieren.

Die Abweichungen, die bei kleinen Drucken durch die erste Annahme entstehen, haben Bartels und Nordstrom[1]) für den einfachen Fall zweier ebener Platten diskutiert. Übernimmt man diese Betrachtungen auf den vorliegenden Fall, so ergibt sich, daß bis zu etwa zehn Stößen herab der Fehler nicht größer sein wird als 15%. Die Stoßzahlen erscheinen stets zu groß. Meist wurden bei den Messungen wesentlich höhere Stoßzahlen verwendet, und so dürfte der Fehler nie größer als 10% sein.

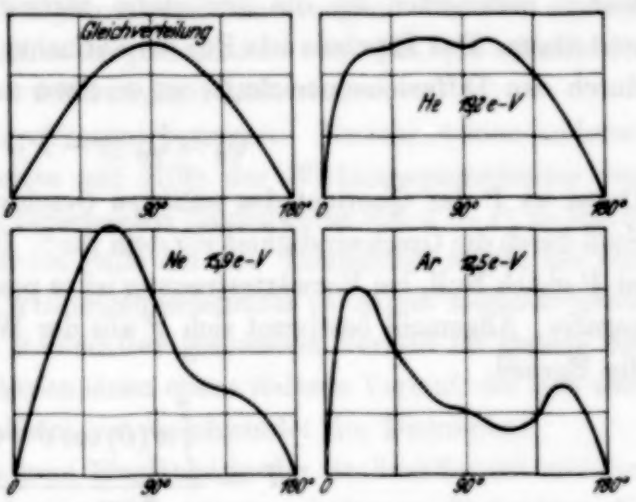


Fig. 7. Winkelverteilung bei der Elektronenstreuung. Die Ordinaten geben Elektronenmengen pro Zonenwinkel. Der Fall der Gleichverteilung der Winkel nach dem Stoß ist zum Vergleich links oben dargestellt.

Wir diskutieren nun die zweite Annahme. Die Winkelverteilung ist bei den hier behandelten drei Gasen untersucht[2]) und zeigt keine Gleichverteilung der Streuwinkel. Um dennoch die Diffusionstheorie anwenden zu können, führt man statt des Wirkungsquerschnitts den sogenannten Diffusionsquerschnitt ein. Der Wirkungsquerschnitt Q_w ist die Summe der wirksamen Querschnitte aller Atome in 1 cm³ bei 1 mm Hg und 0° C. Die freie Weglänge ist

$$\lambda_w = \frac{1}{Q_w \cdot p}.$$

Nun denkt man sich die Atome des Gases ersetzt durch solche, die Gleichverteilung nach dem Stoß ergeben und fragt nach der freien Weglänge λ_d, die die Elektronen nun haben müßten, um die gleiche Diffusion, also die gleiche Dichteverteilung und Wanderungsgeschwindigkeit zu ergeben wie im wirklichen Falle. Dann ist der Diffusionsquerschnitt

$$Q_d = Q_w \frac{\lambda_w}{\lambda_d}.$$

[1]) H. Bartels u. C. H. Nordstrom, ZS. f. Phys. **68**, 42, 1931. —
[2]) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **12**, 529, 1932.

In den Messungen von Townsend und Bailey[1]) werden die Diffusionsquerschnitte in Edelgasen bestimmt. Doch ist die Auswertung der Messungen sehr kompliziert, so daß die Werte heute noch nicht als sicher bezeichnet werden können. Aussichtsreicher ist der Versuch, den Diffusionsquerschnitt aus den besser bekannten Wirkungsquerschnitten und den Winkelverteilungen zu berechnen. Didlaukis[2]) und Kollath[3]) haben solche Berechnungen ausgeführt. Zur Berechnung von Wanderungsgeschwindigkeiten reduzierten sie die gemessene Streuwinkelverteilung auf Gleichverteilung. Das Ergebnis ist: Für die Diffusion ist der Wirkungsquerschnitt durch den Diffusionsquerschnitt zu ersetzen und es ist

$$Q_d = Q_w\,(1 - P).$$

Dabei ist P der Quotient des *mittleren* Geschwindigkeitsvektors nach dem Stoß durch die Geschwindigkeit vor dem Stoß. Im Falle der Gleichverteilung ist P gleich Null, bei Vorwärtsstreuung ist es positiv, bei Rückwärtsstreuung negativ. Allgemein bestimmt sich P aus der Winkelverteilung $w\,(\vartheta)$ durch die Formel

$$P = \frac{\int_0^\pi w\,(\vartheta)\cos\vartheta\,\mathrm{d}\,\vartheta}{\int_0^\pi w\,(\vartheta)\,\mathrm{d}\,\vartheta}.$$

Fig. 7 zeigt die in Frage kommenden Winkelverteilungen nach Ramsauer und Kollath. Führt man mit ihnen die Umrechnung der Wirkungsquerschnitte auf Diffusionsquerschnitte aus, so ergibt sich:

He bei 19,2 e-Volt: $Q_d = 0{,}880\,Q_w$
Ne bei 15,9 e-Volt: $Q_d = 0{,}815\,Q_w$
Ar bei 12,5 e-Volt: $Q_d = 0{,}745\,Q_w$

Aus den eigenen Messungen ergibt sich ein Vergleich der Diffusionsquerschnitte bei den drei untersuchten Gasen, wenigstens im Gebiet rein elastischer Stöße. Der Vergleich beruht auf der Bemerkung, daß in allen Gasen die Auffängerströme dann gleich sein werden, wenn das Produkt Diffusionsquerschnitt mal Druck gleich ist. Dann ist nämlich die Diffusion gleich, also auch die Verluste am inneren Zylinder. Zeichnet man also den Auffängerstrom als Funktion des Druckes für irgendeine Geschwindigkeit bei allen drei Gasen, so werden sich diese drei Kurven durch Multi-

[1]) J. S. Townsend u. V. H. Bailey, Phil. Mag. **42**, 873, 1921; **43**, 93, 127, 1922; **44**, 1033, 1922; **46**, 657, 1923. — [2]) R. Kollath, Ann. d. Phys. **15**, 485, 1932. — [3]) M. Didlaukis, ZS. f. Phys. **77**, 352, 1932.

plikationen der Abszissen mit bestimmten Faktoren ineinander überführen lassen. Diese Faktoren geben gerade die Verhältnisse der Diffusionsquerschnitte bei diesen Geschwindigkeiten an. Die Methode ist von Hertz[1]) angegeben und auf Ar und Ne angewandt worden. Sie wird unsicher, wenn die Elektronengeschwindigkeiten zu verschieden werden. Bei ungefähr gleichen Geschwindigkeiten dagegen ist sie sehr zuverlässig und gibt die Verhältnisse der Diffusionsquerschnitte mit einer Genauigkeit, die nicht kleiner ist als die der Wirkungsquerschnittsmessungen. Bei den eigenen Messungen ergab sich: Diffusionsquerschnitt von He (18 e-Volt) : Ne (15 e-Volt) : Ar (10 e-Volt) = 0,222 : 0,229 : 1,00.

Der Fehler dürfte wenige Prozent betragen. Berechnet man andererseits die Diffusionsquerschnitte mit Hilfe der Wirkungsquerschnitte von Ramsauer[2]) und der oben berechneten Zahlenwerte von $1 - P$, so ergibt sich Übereinstimmung außer im Falle des Ar. Tatsächlich zeigen die verschiedenen Messungen des Wirkungsquerschnitts in Argon ziemlich große Unterschiede und der von Ramsauer gemessene Verlauf ist gerade der höchste. Nimmt man statt dessen einen etwas tieferen Verlauf, der sich dem Mittel aller Messungen annähert, so verschwindet die Diskrepanz.

Berechnen wir nun die freie Weglänge in der Stoßzahlformel mit den Diffusionsquerschnitten und mit Hilfe der so erhaltenen Stoßzahlen die Ausbeuten η, so erhalten wir die Anregungswahrscheinlichkeit, bezogen auf den Diffusionsquerschnitt. (Die Anregungswahrscheinlichkeit ist ja als das Verhältnis des Anregungsquerschnitts zum Stoßquerschnitt aufzufassen). Wir wollen aber die Ausbeute auf den Wirkungsquerschnitt beziehen, der allein einen unmittelbar anschaulichen Sinn hat, und müssen deshalb die η-Werte noch mit Q_w/Q_d multiplizieren. Am besten nehmen wir diese Korrektion gleich in die Stoßzahlformel hinein, die damit direkt die Zahl der wirklichen Stöße angibt. Sie lautet dann:

$$n = \tfrac{3}{4} Q_w^2 (1 - P)\, p^2 \left(1 + \frac{r_0^2}{r_a^2} - \frac{1 - \dfrac{r_0^2}{r_a^2}}{\ln \dfrac{r_a}{r_0}}\right) r_a^2.$$

Mit den Daten der Apparatur wird damit

$$n = 3{,}06\, Q_w^2 (1 - P)\, p^2.$$

Für $1 - P$ wurden jeweils für ein Gas konstante Werte angenommen, also die aus den Winkelverteilungen Fig. 7 ermittelten eingesetzt. In dem

[1]) G. Hertz, Physica **2**, 87, 1922; Proc. Amsterdam **25**, 90, 1922. — [2]) C. Ramsauer, Jahrb. d. Radiol. **19**, 345, 1922.

kleinen Meßbereich, den die Untersuchungen umfassen, ist das sicher berechtigt. Die größte Unsicherheit der Stoßzahlbestimmung liegt in der Diskrepanz der von verschiedenen Autoren gemessenen WQ-Werte, die oft um 20% abweichen. Da die Wirkungsquerschnitte in die Ergebnisse quadratisch eingehen, sind in Fig. 12 die Wirkungsquerschnittskurven, die in dieser Arbeit verwendet wurden, zusammengestellt. Sie entsprechen den Messungen von Ramsauer, nur ist Ramsauers Kurve für Argon um den Faktor 0,81 erniedrigt.

Bestimmung von Gesamtausbeuten aus dem Ionenstrom. Die Bestimmung von Gesamtausbeuten aus der Betrachtung der schnellen Elektronen findet ihre Grenze oberhalb der Ionisierungsspannung. Die durch Elektronenstoß gebildeten Ionen diffundieren im Stoßraum, und werden zum Teil den Auffänger erreichen, da das Gegenfeld für sie als Zugfeld wirkt. Wegen des Durchgriffs des Gegenfeldes durch das Netz wird die Zahl der zur Messung kommenden Ionen eine Funktion der Gegenspannung sein. Je größer die Gegenspannung, um so größer wird der Ionenstrom. Außerdem könnte der Ionenstrom und auch sein Verlauf mit der Gegenspannung eine Funktion des im Stoßraum herrschenden Druckes sein. So lange die Gegenspannung nicht groß genug ist, um alle Elektronen zurückzuhalten, kann der Ionenstrom nicht allein gemessen werden. Versuche, den Elektronenstrom durch Vergleichsmessungen zu eliminieren, führten zu einer angenäherten Bestimmung des Ionenstroms, waren aber für die Auswertung zu ungenau. Es ist daher nötig, oberhalb der Ionisierungsspannung nach neuen Methoden der Ausbeutebestimmung zu suchen. Eine solche ergibt sich glücklicherweise gerade aus dem Ionenstrom, wenn man dessen Abhängigkeit von der Stoßzahl der Elektronen betrachtet. Setzt sich die Gesamtausbeute η zusammen aus der Wahrscheinlichkeit für Anregung α und der für Ionisierung β, so ist die Zahl der wirksamen Stöße n_{unel}

$$n_{\text{unel}} = \text{constans}\ (1 - e^{-(\alpha+\beta)n}).$$

Dann ist aber auch die Zahl der gebildeten Ionen proportional dieser Funktion, denn die wirksamen Stöße teilen sich entsprechend den Anteilen α und β in anregende und ionisierende Stöße. Also ist der Ionenstrom

$$J = J_s(1 - e^{-\eta n}).$$

J_s ist der Sättigungsstrom, dem der Ionenstrom mit wachsendem Druck zustrebt. Die Ausbeute wird also

$$\eta = \frac{1}{n} \ln (I_0 - I).$$

In Fig. 8 ist der Verlauf des Ionenstroms bei 18,5 e-Volt in Argon als Funktion der Stoßzahl aufgetragen. Die Gegenspannung war bei allen Ionenstrommessungen 30 Volt. Die eingezeichnete Kurve ist die zugehörige berechnete.

Die Meßpunkte fügen sich dem berechneten Verlauf gut ein und zeigen nur unregelmäßige Streuungen. Insbesondere treten im Gebiet des Sättigungsstroms keine systematischen Abweichungen von dem konstanten Wert auf. Dies ist, über Fig. 8 hinausgehend, bis zu $p^2 = 0{,}06$ verfolgt. Daraus folgt, daß die Verluste an Ionen bei der Diffusion vom Druck recht unabhängig sind. Die Erklärung liegt darin, daß man für die Ionen überhaupt sehr kleine Verluste erwarten wird. Da ihre kinetische Energie sehr klein ist, spielen der Durchgriff des Gegenfeldes und die kleinen Raumladungsfelder, die durch die Elektronen gebildet werden, für sie schon eine Rolle. Diese Felder werden eine Rückdiffusion nach dem inneren Zylinder verhindern, und so werden die Verluste vermieden, die bei den Elektronen eine so große Rolle spielen. Verluste durch Rekombination im Stoßraum kommen auch nicht in Betracht, da die langsamen negativen Partner fehlen. So bleibt nur ein Verlust an der Außenwand des Stoßraumes und am Netz. Aber dieser wird nicht sehr vom Druck abhängen, und konstante Verluste beeinflussen die Ergebnisse nicht.

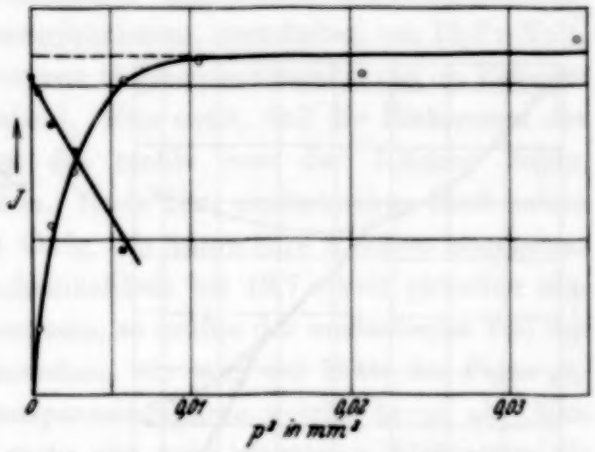


Fig. 8. Verlauf des Ionenstroms mit dem Quadrat des Drucks. Die Gerade ist die Funktion. $\log J_0 - \log (J_0 - J)$.

Die Genauigkeit der Methode ist etwa gleich groß einzuschätzen wie die der ersten. Doch erfordert ihre Anwendung Messungen bei verschiedenen Drucken und vor allem gibt sie den Verlauf nicht genauer als die Absolutwerte. Es wurde daher für die Bestimmung der Ausbeuten im Ionisierungsgebiet eine Verbindung der beiden Methoden verwendet (s. Fig. 9): Bei einer Spannung (der höchsten, bis zu der die Messung ging) wurde nach der Ionenmethode die Ausbeute bestimmt. Der daraus sich ergebende Wert des Stromes der schnellen Elektronen für einen bestimmten Druck wurde berechnet und in die entsprechende Meßkurve eingetragen. Damit gelang es, unter Verwendung der Kurve des Ionenstroms bei demselben Druck, die

störenden Ionen in der Meßkurve zu eliminieren und nun die Ausbeuten nach der ersten Methode zu bestimmen. Solange man den Bereich der Messungen nicht zu groß macht, ist dies die beste Methode der Auswertung.

Bestimmung von Einzelausbeuten. Die Gesamtausbeuten, wie sie sich bisher ergaben, sind die Summe der Anregungsfunktionen der einzelnen Terme. Zur Bestimmung von Anregungsfunktionen der Terme ist also eine

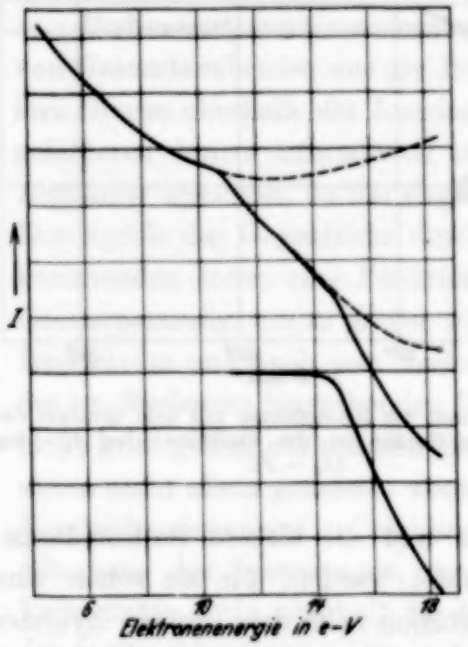


Fig. 9. Auswertungsbeispiel. Argon 0,077 mm Druck. Ausgezogen: Oben „Meßkurve" bei $U = V/3$, unten Ionenstromkurve bei $U = 30$ Volt. Gestrichelt: oben „elastische Kurve", unten Verlauf der Meßkurve ohne Ionen.

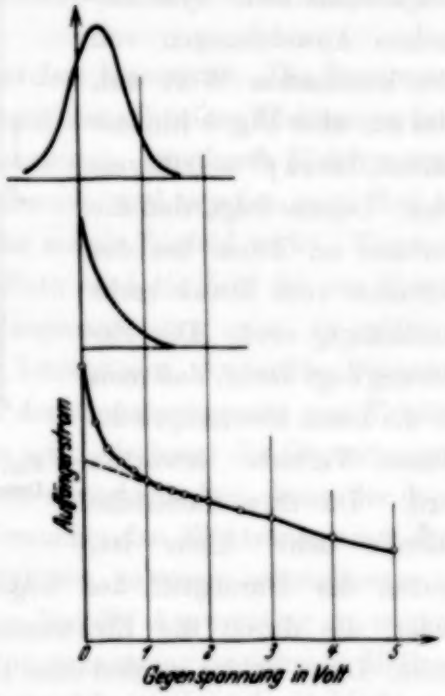


Fig. 10. Elimination der Energieverteilung der Primärelektronen.

Aufteilung der Gesamtausbeuten nötig. Diese Aufteilung kann nur mit Hilfe von Gegenspannungskurven geschehen. Eine Gegenspannungskurve ist zusammengesetzt aus den Gegenspannungskurven der einzelnen Geschwindigkeitsgruppen, die den Auffänger erreichen. Man kann daraus feststellen, wieviel Elektronen jeder Geschwindigkeitsgruppe den Auffänger erreicht haben. Nehmen wir als Beispiel eine Gegenspannungskurve in Argon bei 14 e-Volt, s. Fig. 3, so haben wir drei Gruppen: die der schnellen Elektronen von 14 e-Volt, eine Gruppe, die 11,5 e-Volt verloren hat und eine, die 13,1 e-Volt verloren hat. Die Figur zeigt, daß das Verhältnis der zweiten zur dritten Gruppe etwa 2,3 : 1 ist. Wenn die beiden Gruppen unter denselben Bedingungen im Stoßraum diffundiert sind, so folgt daraus, daß sie sich auch in demselben Verhältnis in die Gesamtausbeute teilen.

Darüber hinaus liefern die Gegenspannungskurven auch noch Aussagen über feinere Einzelheiten der Anregungsfunktionen einzelner Terme, die in der Gesamtausbeute durch die Geschwindigkeitsverteilung der Primärelektronen undeutlich werden. Ein Beispiel gibt Fig. 10 an Helium bei 20,0 e-Volt. Gezeichnet ist der Anfang der Gegenspannungskurve; der Strom der langsamen Elektronen, die einen Energieverlust von 19,7 e-Volt erlitten haben, ist von dem der „elastischen" abgetrennt. Darübergezeichnet ist die Energieverteilung der Primärelektronen, verschoben um 19,7 e-Volt. Man erhält sie durch Differentiation von Gegenspannungskurven im Vakuum (siehe z. B. die Arbeit von Ramien). Man sieht, daß die Elektronen der Geschwindigkeitsverteilungskurve, die rechts von der I-Achse liegen, imstande sind, 19,7 Volt abzugeben. Nach dem unelastischen Stoß haben sie noch die Voltgeschwindigkeit übrig, die durch ihre Abszisse angegeben ist. Würde die Anregungswahrscheinlichkeit bei 19,7 e-Volt plötzlich einsetzen und ein Stück weit konstant sein, so müßte der unelastische Teil der Gegenspannungskurve etwa so aussehen, wie es in der Mitte der Figur gezeichnet ist. Die wirkliche Gegenspannungskurve weicht davon ab. Man sieht, daß ihr unelastischer Teil mehr von ganz langsamen Elektronen bis 0,4 Volt gebildet wird als von schnelleren. Daraus folgt, daß die Anregungswahrscheinlichkeit 0,4 e-Volt über der Anregungsspannung wesentlich größer ist als bei höheren Geschwindigkeiten. Durch die Verfolgung der Gegenspannungskurven mit wachsender Beschleunigungsspannung (die Gegenspannungskurven wurden immer in Abständen von 0,2 e-Volt aufgenommen) ergeben sich stetig Kontrollen für solche Schlüsse, so daß sich besonders für den Anfang der Anregungsfunktionen sichere Angaben machen lassen.

Die Genauigkeit der aus Gegenspannungskurven hergeleiteten Angaben ist sehr verschieden und von vielen Faktoren abhängig. Zunächst werden die Anteile der verschiedenen Gruppen langsamer Elektronen gefälscht, wenn sie verschiedene freie Weglängen haben. Man kann versuchen, mit Hilfe der Stromspannungskurven und der bekannten freien Weglängen diese Fälschung wenigstens approximativ zu eliminieren, und das ist bei der Auswertung auch geschehen. Ferner werden durch kleine Raumladungen sehr leicht die ganz langsamen Elektronen behindert. Durch solche Faktoren wird die Genauigkeit gegenüber der der Gesamtausbeuten herabgesetzt.

Eine weitere Störung, die sich vor allem in den Messungen in Helium bemerkbar macht, ist die mangelnde Ähnlichkeit der Gegenspannungskurven bei verschiedenen Geschwindigkeiten und die dadurch verursachte Ungenauigkeit der Trennung. Diese Störung ist besonders groß, wenn die

Elektronen nach dem unelastischen Stoß noch eine gewisse Geschwindigkeit besitzen. Dann ist sowohl der Nachweis allein weniger sicher (die Neigungsänderung der Gegenspannungskurve ist um so kleiner, je größer die Energie der langsamen Elektronen, bei gleichbleibender Zahl) und der Fehler durch falsche Extrapolation wird größer.

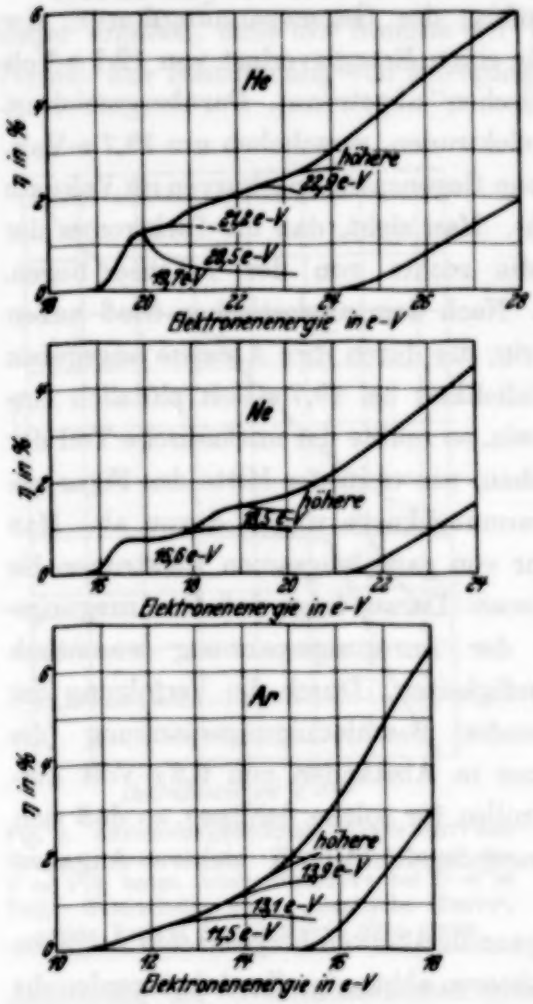


Fig. 11. Gesamtausbeute und Anregung einzelner Termgruppen in He, Ne und Ar. Rechts Ionisierungsausbeuten nach Smith.

Wenn verschiedene Anregungsstufen nahe beieinanderliegen, macht die Trennung oft Schwierigkeiten, besonders da die Gegenspannungskurven der einzelnen Anteile bei den kleinen Geschwindigkeiten keineswegs mehr ähnlich, sondern durch die Energieverteilung der Primärelektronen und durch die Form der Anregungsfunktionen beeinflußt sind. Der kleinste Abstand von Anregungsstufen, der sich noch einigermaßen trennen läßt, scheint 0,7 e-Volt zu sein. Im übrigen macht auch diese Unsicherheit bei größeren Geschwindigkeiten sich am meisten bemerkbar.

Nachdem alle Nachteile und Fehlermöglichkeiten der Gegenspannungskurvenmethode aufgezählt sind, ist es vielleicht nicht unnötig, auf einen Umstand hinzuweisen, der die Auswertung sehr erleichtert, ja oft erst ermöglicht hat. Aus der Betrachtung *einer* Gegenspannungskurve allein wäre die Ausbeuteverteilung oft sehr schwer oder gar nicht abzuleiten. Da jedoch Gegenspannungskurven in Abständen von 0,2 Volt der Beschleunigungsspannung vorlagen, wobei wegen der Breite der Energieverteilung immer eine stark nach den nächsten übergriff, ergab sich immer wieder eine neue Prüfung der gewonnenen Aufschlüsse. Außerdem wurden zur Auswertung bei allen Gasen mindestens zwei Sätze von Auf-

nahmen verwendet, deren Auswertung zeitlich weit auseinanderlag. Diese Sätze ergaben übereinstimmend die später zu besprechenden Ergebnisse. Es wurden nur solche aufgenommen, bei denen die oben besprochenen Mängel sicher nicht zu übermäßigen Fehlern Anlaß geben konnten. Die Genauigkeit wird mit etwa 50% nicht überschätzt sein.

Ergebnisse und Diskussion. Fig. 11 zeigt (Kurven links) die Resultate über die Gesamtausbeute, d. h. die Summe der Anregungsfunktionen aller Terme und der Ionisierungsausbeute beim Einzelstoß. (Über die Aufteilung

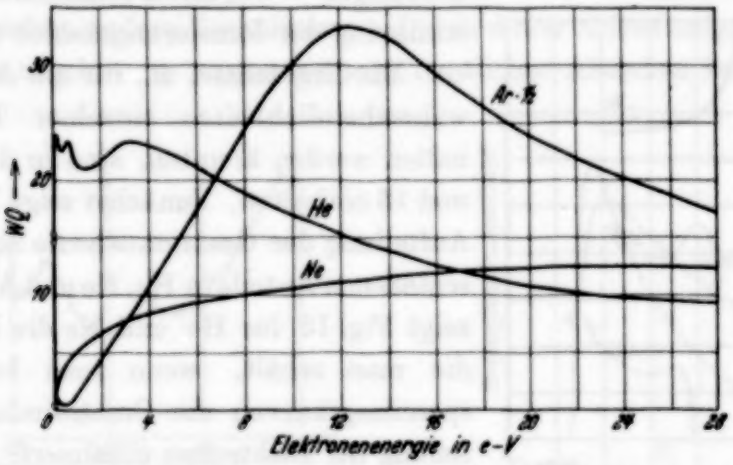


Fig. 12. Die verwendeten Wirkungsquerschnitte.

der Ausbeute in der Fig. 11 siehe später.) Für die Stoßquerschnitte wurden die in Fig. 12 gezeigten Wirkungsquerschnitte verwendet.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Primärelektronen hatte bei den Messungen eine Halbwertsbreite von 1,0 e-Volt. Diese Verteilung ist in den Kurven nicht eliminiert worden, um die Genauigkeit nicht herabzusetzen. Der mittlere Fehler der Ausbeuten ist etwa 20%, bezogen auf die Wirkungsquerschnitte der Fig. 15.

Die Ausbeute setzt in He und Ne bei der Resonanzspannung sehr steil ein, um dann langsam, mit Buckeln bei den kritischen Potentialen, weiterzusteigen. Argon dagegen zeigt einen gleichmäßigen Anstieg, in dem keine deutlichen Buckel nachzuweisen sind. Die absolute Ausbeute der Gesamtanregung nimmt von He zu Ar ab. Daraus folgt für die Anregungsfunktionen einzelner Terme eine noch stärkere Abnahme; denn die Zahl der Terme nimmt von He nach Ar zu.

Über der Ionisierungsspannung setzt in den drei Gasen ein stärkerer Anstieg ein. Eine exakte Trennung von Anregungs- und Ionisierungsausbeuten konnte in dieser Arbeit nicht vorgenommen werden. Daher sind in den Figuren die Ionisierungswahrscheinlichkeiten nach den Messungen

von Smith[1]) mit eingezeichnet, deren Genauigkeit ähnlich oder größer als die der vorliegenden Messungen sein dürfte. Smith gibt Ionen pro cm Weg und mm Druck an. Seine Werte sind mit Hilfe der Wirkungsquerschnittskurven in Fig. 12 auf Stoßausbeuten umgerechnet.

Die mitgeteilten Messungen geben die bisher noch fehlenden Daten für die Berechnung der Diffusion von Elektronen im elektrischen Felde. Man könnte z. B. die mittlere Energie der Elektronen im homogenen Feld berechnen, ebenso die Wanderungsgeschwindigkeit. Zusammen mit den Messungen von Smith müßte sich eine Bestimmung der Ionisierungszahlen α ergeben.

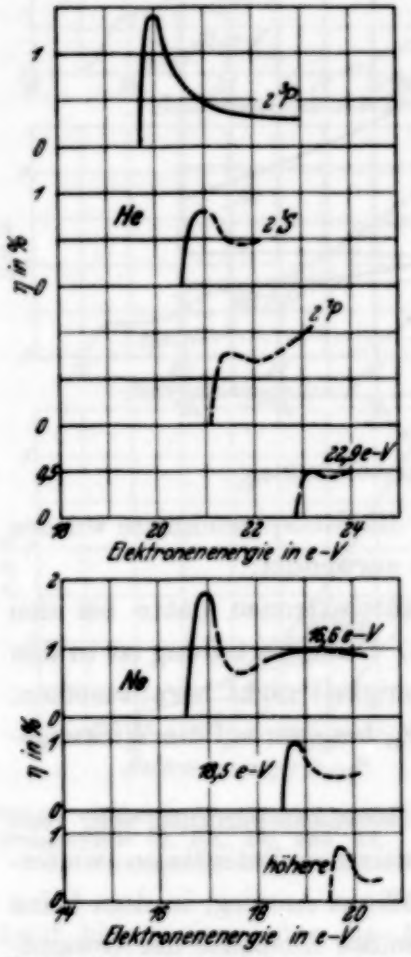


Fig. 13. Anregungsfunktionen einzelner Terme und Termgruppen in He und Ne.

Die Ergebnisse, die für die Anregungswahrscheinlichkeiten einzelner Terme erhalten werden konnten, sind in den Fig. 11 und 13 enthalten. Zunächst zeigt Fig. 11 die Aufteilung der Gesamtausbeute auf die verschiedenen Anteile in He, Ne und Ar. Ferner zeigt Fig. 13 für He und Ne die Resultate, die man erhält, wenn man bei Gegenspannungskurven die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen eliminiert. Alle diese Ergebnisse, besonders die der Fig. 13, sind wesentlich ungenauer als die Gesamtausbeuten bestimmt. Z. B. kann bei Ar (Fig. 11) nicht entschieden werden, ob die Anregungsfunktion des kleinsten Sprunges 11,5 e-Volt in dem untersuchten Gebiet ein Maximum hat oder immer langsam ansteigt. In Fig. 13 können die ausgezogenen Teile um einen Faktor 2 falsch sein, die gestrichelten sind noch weniger sicher.

Die auffallendsten Ergebnisse sind die Maxima, die in He und Ne stets einige Zehntel Volt über der Anregungsspanung auftreten. Bei Ne sind immer mehrere Terme ungetrennt zusammengefaßt, und man kann nicht schließen, ob alle diese Maxima haben. Bei He dagegen sind wenigstens die ersten Terme einigermaßen getrennt und das Maximum tritt bei allen auf. Sehr störend ist allerdings bei 20,5 e-Volt ($2\,^1S$) und 21,2 e-Volt ($2\,^1P$),

[1]) P. T. Smith, Phys. Rev. **36**, 1293, 1930.

daß der dazwischenliegende Term $2\,^3P$ (20,8 e-Volt) wohl auch angeregt wird und nicht von den anderen getrennt werden kann.

Es gibt noch zwei Mittel, das Auftreten sehr langsamer Elektronen nachzuweisen. Beide sind früher häufig angewandt worden, um kritische Potentiale zu erkennen. Das eine ist die Aufnahme von Stromspannungskurven bei der Gegenspannung Null. Sind kleine Raumladungen im Stoßraum vorhanden, so wird sich das Auftreten sehr langsamer Elektronen in einem Absinken der Kurve bemerkbar machen. (Dies gilt bei Helium, wo die freie Weglänge langsamer Elektronen etwas kleiner ist als die der schnellen. Bei Argon herrschen andere Verhältnisse.) Die in dieser Arbeit aufgenommenen Stromspannungskurven zeigen ein sehr deutliches Absinken bei 19,7, 20,6

Fig. 14. Hertzsche Differenzkurve in Helium bei 0,326 mm Druck.

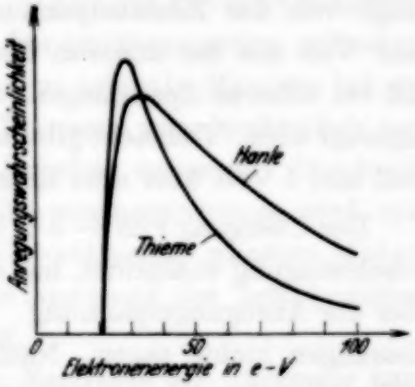


Fig. 15. Anregungsfunktion der Linie 3888 Å ($2\,^3S - 3\,^3P$) in He nach den Messungen von Hanle und Thieme. Ordinaten nicht vergleichbar!

und 22,8 e-Volt, nicht dagegen bei 21,2 e-Volt. Zu ähnlichen Resultaten kommen z. B. Franck und Knipping[1]). Die zweite Methode, die von Hertz[2]) stammt, mißt im Prinzip die Steigung der Gegenspannungskurven im Nullpunkt. Diese Steigung ist im wesentlichen bestimmt durch die Zahl der auftretenden langsamen Elektronen. Die von Hertz veröffentlichte Kurve zeigt kein Maximum bei 21,2 e-Volt. Allerdings bricht sie gerade an dieser Stelle ab. Später hat Sponer[3]) eine Kurve veröffentlicht, die den Sprung bei 21,2 e-Volt sehr deutlich zeigt. Es besteht jedoch bei ihren Messungen die Möglichkeit, daß sie durch Raumladungen beeinflußt sind. Wenn die ganz langsamen Elektronen durch Raumladung zurückgehalten werden, so werden die etwas schnelleren Elektronen die Form der Kurve bestimmen. So kann man erklären, daß in der Sponerschen Kurve der Sprung 21,2 e-Volt sich so deutlich markiert. In der vorliegenden Arbeit

[1]) J. Franck u. P. Knipping, ZS. f. Phys. **1**, 320, 1920. — [2]) G. Hertz, ebenda **18**, 307, 1923. — [3]) H. Sponer, ebenda **18**, 249, 1923.

wurden ebenfalls solche Kurven gemessen unter Bedingungen, die sicher wenig von Raumladungen beeinflußt waren, und es ergaben sich stets langsame Elektronen bei 19,7, 20,5, 20,8 und 22,8 e-Volt. Die Sprünge 20,5 und 20,8 e-Volt waren nicht immer getrennt; 20,8 war stärker. Fig. 14 gibt ein Beispiel einer solchen Kurve.

Danach scheint es, daß die Anregungsfunktion von 19,7 und 20,8 e-Volt ein starkes, 20,5 e-Volt ein schwächeres und 21,2 e-Volt gar kein Maximum in der unmittelbaren Nähe der Anregungsspannung haben. Es ergibt sich somit folgendes Bild für die Anregungsfunktionen der Heliumterme in der Nähe der kritischen Potentiale:

Die Ausbeute des optisch erlaubten Übergangs $1\,^1S - 2\,^1P$ (21,2 e-Volt) steigt von der Einsatzspannung gleichmäßig an und übertrifft nach ein paar Volt die der anderen Terme. Aus anderen Versuchen[1]) ergibt sich, daß bei höheren Spannungen (etwa 40 Volt) die Serie ^1P fast ausschließlich angeregt wird. Vielleicht gibt es ein kleines Maximum der Ausbeute zwischen Null und 1 Volt über dem Einsatz, doch ist dies nicht wahrscheinlich.

Der Übergang $1\,^1S - 2\,^1S$ (20,5 e-Volt), der der Anregung einer Quadrupolschwingung entspricht, hat ein Maximum der Ausbeute innerhalb 1 Volt über der Anregungsspannung. Über den weiteren Verlauf läßt sich aus den Messungen nichts sagen. Nach anderen Messungen wird er bei 40 e-Volt noch schwach angeregt.

Der Interkombinationssprung $1\,^1S - 2\,^2S$ (19,7 e-Volt) hat ein scharfes Maximum der Ausbeute, etwa 0,4 Volt über der Anregungsspannung und einen darauffolgenden steilen Abfall. Bei höheren Geschwindigkeiten wird dieser Sprung nicht mehr angeregt. Der Übergang $1\,^1S - 2\,^2P$ (20,8 e-Volt) scheint sich ganz ähnlich zu verhalten wie der vorige. Auch seine Anregung wird schon wenige Volt über der kritischen Spannung sehr schwach.

Für die höheren Serienglieder wird man Anregungsfunktionen erwarten können, die den beschriebenen entsprechen. Die Anregungswahrscheinlichkeit dürfte von jedem Serienglied zum nächsten auf weniger als die Hälfte sinken; das kann aus den Messungen optischer Anregungsfunktionen[2]) geschlossen werden.

Das Auftreten eines Maximums der Ausbeute in der Nähe der Anregungsspannung ist mit elektrischen Methoden schon öfter beobachtet worden. Sponer[3]) stellt bei der Messung der Ausbeute in Quecksilber fest, daß der metastabile Übergang $1\,^1S_0 - 2\,^3P_3$ ein sehr schmales Maximum

[1]) Z. B.: J. H. Mc Millen, Phys. Rev. **36**, 1034, 1930. — [2]) Z. B.: O. Thieme, ZS. f. Phys. **78**, 412, 1932. — [3]) H. Sponer, ebenda **7**, 185, 1921.

habe. Dymond[1]) hat die Anregungsfunktion von $1\,^1S - 2\,^3S$ (19,7 e-Volt) in Helium gemessen und findet ein ganz ähnliches Maximum, wie es hier festgestellt wurde. Allerdings berechnet er die Größenordnung der Ausbeute etwa zehnmal kleiner. Das ist unschwer zu erklären. Dymond hat ziemlich hohe Drucke und Stoßzahlen verwendet. Dabei spielt die in dieser Arbeit festgestellte Behinderung der langsamen Elektronen wegen ihrer kleineren freien Weglänge eine große Rolle, besonders da wegen der Form des Stoßraumes die Verluste von vornherein groß sein mußten. Außerdem hat Dymond nicht sehr niedere Ströme verwandt, so daß wohl auch kleine Raumladungen mitgewirkt haben, die Verluste an langsamen Elektronen zu vergrößern.

Seiler (l. c.) hat bei dem Übergang $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$ (6,7 e-Volt) in Quecksilber ein sehr schmales Maximum bei der Anregungsspannung gefunden. Daß die Anregung von metastabilen Zuständen schmale Maxima bei der kritischen Spannung haben wird, ist in der Literatur verschiedentlich ausgesprochen[2]). Auch bei Molekülen wird Ähnliches erwartet. Durch die Überlagerung der Anregung verschiedener Schwingungsniveaus wird man eine etwas größere Breite bekommen. Eine Bestätigung erhalten Maier-Leibnitz und Sponer[3]) beim Studium der Anregung des Interkombinationsübergangs $X\,^1\Sigma_g \rightarrow A\,^3\Sigma_u$ in Stickstoff.

Bei den Untersuchungen mit optischem Nachweis der Anregung kann man keine solchen Ergebnisse erwarten. Denn um zu meßbaren Lichtintensitäten zu kommen, muß man mit relativ hohen Stromstärken arbeiten, so daß Raumladungen unvermeidlich sind. Außerdem ist dann die Anfangsverteilung der Elektronenenergie recht breit. Wie leicht die Ergebnisse gerade am Anfang der Anregungsfunktionen durch solche Effekte beeinflußt werden, zeigt Fig. 15. Die eine Kurve ist von Hanle[4]) aufgenommen, die zweite mit einer sehr ähnlichen, nur etwas verbesserten Apparatur von Thieme[5]).

Als einziger hatte Michels[6]) aus der Untersuchung optischer Anregungsfunktionen in Helium ähnliche Maxima bei allen Termen dicht über der Anregungsspannung erhalten. Er erhält die Maxima durch eine rechnerische Korrektur, die er an seinen Ergebnissen anbringt, um die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen zu eliminieren. Seine Resultate waren jedoch stark angezweifelt worden, vor allem wegen der Art der Auswertung. Un-

[1]) E. G. Dymond, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 291, 1925. — [2]) Siehe z. B. J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. — [3]) H. Maier-Leibnitz u. H. Sponer, ZS. f. Phys. **89**, 431, 1934. — [4]) W. Hanle, ebenda **56**, 94, 1929. — [5]) O. Thieme, ebenda **78**, 412, 1932. — [6]) W. C. Michels, Phys. Rev. **36**, 1362, 1930.

zweifelhaft sind nur die Maxima bei den Triplets, die auch bei den unkorrigierten Kurven auftreten. Allerdings kann man aus diesen über ihre Lage nicht mehr aussagen, als bei den anderen optischen Messungen.

Ein Vergleich dieser Resultate mit der Theorie ist nicht möglich, da alle bisherigen Rechnungen in solcher Nähe der Anregungsspannung sehr unsicher sind. Zur Deutung ist man also auf mehr oder weniger rohe Betrachtungen angewiesen, wie sie z. B. von Seiler gemacht sind. Insbesondere wird man die steilen Maxima bei den Interkombinationsübergängen durch einen Austauscheffekt erklären. Eine Anregung dieser Terme ist nur möglich, wenn das stoßende Elektron mit dem Atomelektron ausgetauscht wird. Dieser Austausch ist aber um so wahrscheinlicher, je näher die Geschwindigkeit des Elektrons bei der Anregungsspannung liegt, und nimmt mit steigender Elektronengeschwindigkeit sehr rasch ab.

Der Übergang $1\,^1S - 2\,^1S$ entspricht klassisch der Anregung von Quadrupolschwingungen. Dazu bedarf es einer Störung des Elektronensystems, die um so eher wirksam sein wird, je größer die Dauer der Einwirkung des stoßenden Elektrons ist. Die Stoßzeit sinkt aber mit wachsender Elektronengeschwindigkeit, und deshalb kann man erwarten, daß auch dieser Übergang bei kleinen Geschwindigkeiten ein Maximum der Ausbeute hat. Der optisch erlaubte Übergang $^1S - {}^1P$ wird bei hohen Geschwindigkeiten durch einfache Erregung von Dipolschwingungen angeregt. Man wird also einen allmählichen Anstieg mit der Geschwindigkeit verstehen können. Doch ist nicht ohne weiteres einzusehen, warum bei diesem Übergang nicht auch ein Austauscheffekt bei kleinen Geschwindigkeiten sich bemerkbar machen sollte. Man hat es eben in Wirklichkeit nicht mit einer einfachen Überlagerung verschiedener Anregungsprozesse zu tun, sondern mit einem Interferenzvorgang. So ist es sehr schwer, irgendwelche theoretischen Aussagen über die Größe der Effekte unter verschiedenen Umständen zu machen.

Nachtrag. In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet Löhner[1]) über Ergebnisse, die er mit einer anderen Methode erhalten hat. Seine Methode gestattet eine viel bessere Trennung der Anregung einzelner Terme. Löhner hat in jedem Gas nur bei einer Elektronengeschwindigkeit gemessen, so daß über den Verlauf der Anregungsfunktionen nichts ausgesagt werden kann. Die Werte der Gesamtausbeute, die Löhner angibt, sind viel höher als die hier mitgeteilten. Eine Übereinstimmung ist jedoch gar nicht zu erwarten, denn Löhner betrachtet nur Elektronen, die um relativ kleine Winkel abgelenkt sind, während bei Vielfachstoß alle Winkel gleichmäßig erfaßt werden. Nun ist es eine bei höheren Geschwindigkeiten oft beobachtete

[1]) H. Löhner, Ann. d. Phys. **22**, 81, 1935.

Tatsache, daß die elastische Streuung viel gleichmäßiger ist als die unelastische. Die unelastische Streuung beschränkt sich viel mehr auf kleine Winkel. Wenn bei kleinen Geschwindigkeiten dasselbe der Fall ist, müssen die von Löhner gemessenen Ausbeuten größer sein als die hier angegebenen.

Zusammenfassung. Die Gesamtausbeute beim Stoß langsamer Elektronen in Helium, Neon und Argon wird mit Hilfe zweier Methoden bestimmt.

Erste Methode: Elektronen bekannter Geschwindigkeit treten in einen gaserfüllten feldfreien Stoßraum ein und diffundieren in diesem. Ein Teil von ihnen erreicht einen Auffänger. Durch geeignete Gegenspannungen zwischen Stoßraum und Auffänger wird erreicht, daß nur Elektronen, die keine Energie durch unelastische Stöße erlitten haben, den Auffänger erreichen können. Der Auffängerstrom wird also geschwächt a) dadurch, daß Elektronen durch seitliche und Rückdiffusion verloren gehen, b) durch unelastische Stöße. Die Verluste a) können durch Vergleichsmessungen unterhalb der Resonanzspannung bestimmt werden. Aus den Verlusten b) ergibt sich die Anregungswahrscheinlichkeit, wenn die Stoßzahl bekannt ist.

Zweite Methode: Über der Ionisierungsspannung treten im Stoßraum Ionen auf, die größtenteils den Auffänger erreichen und die Anwendung der ersten Methode unmöglich machen. Aus der Betrachtung des Ionenstroms allein (große Gegenspannung!) und seiner Abhängigkeit von der Elektronenstoßzahl läßt sich wieder die Ausbeute bestimmen.

Die so erhaltenen Resultate über Gesamtausbeuten sind weitgehend frei von systematischen Fehlern, die durch Elektronenreflexion an den Metallen, durch Einflüsse der Wirkungsquerschnittsanomalien, durch die Winkelverteilung bei der Streuung, durch kleine Raumladungen und ähnliches entstehen können. Die Genauigkeit ist etwa 20%. Durch Hinzunahme der Messungen von Smith über Ionisierungswahrscheinlichkeit erhält man die Trennung von Anregungs- und Ionisierungsausbeute. Damit sind alle Daten zur Betrachtung der Bewegung langsamer Elektronen im elektrischen Felde in diesen Gasen bekannt.

Durch Betrachtung von Gegenspannungskurven in ähnlicher Weise, wie es z. B. Seiler getan hat, gelingt es, wenigstens eine teilweise und qualitative Aufteilung der Gesamtausbeute in die Anregungsfunktionen einzelner Terme zu erhalten (s. Fig. 13). Das wesentliche Ergebnis ist, daß man sehr häufig scharfe Maxima der Anregungsfunktionen in unmittelbarer Nähe der Einsatzspannung findet.

Die vorliegende Arbeit ist im II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Für ihre Anregung und dauernde Förderung möchte ich Herrn Professor Dr. J. Franck sehr herzlich danken. Den Assistenten des Instituts danke ich für manchen Rat.

Über die Hyperfeinstruktur der Banden des Quecksilberhydrids. II.

Von S. **Mrozowski** in Warschau.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 5. April 1935.)

Es wurde die vor einigen Jahren vom Verfasser entdeckte komplexe Struktur der sichtbaren HgH-Bandenlinien bei verbesserten Beobachtungsbedingungen untersucht, wobei die Beobachtungen auf ultraviolette Banden ausgedehnt wurden. Es hat sich ergeben, daß im Bandensystem $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ die Bandenlinien eine vierfache Struktur haben, und daß die vier Komponenten den vier geradzahligen Hg-Isotopen 204, 202, 200 und 198 zugeschrieben werden müssen. Im Falle des $^2\Sigma^I \rightarrow {}^2\Sigma$-Bandensystems werden fünf angenähert äquidistante Komponenten beobachtet, wobei die fünfte Komponente an der Stelle des Quecksilberisotops 196 gelegen ist. Die Größe der Aufspaltungen gehorcht nicht den üblichen Isotopenformeln; nach Abziehen des Rotations- und Schwingungseffektes bleibt eine Isotopenverschiebung übrig, deren Größe von der Schwingungsquantenzahl des $^2\Pi$-Zustandes unabhängig ist und für verschiedene Bandenlinien, die den Übergängen nach den Schwingungsniveaus 0, 1, 2 und 3 des unteren $^2\Sigma$-Zustandes entsprechen, eine monoton anwachsende Zahlenreihe darstellt. Die Intensitätsverhältnisse der Komponenten sind in beiden Bandensystemen verschieden und den Isotopenkonzentrationen nicht proportional, es treten sehr starke Abweichungen hervor, die nach der Meinung des Verfassers durch Aufspaltung der den ungeradzahligen Hg-Isotopen 201 und 199 angehörenden Bandenlinien in mehrere Komponenten erklärt werden können.

Der Verfasser[1]) hat vor einigen Jahren die Struktur der Bandenlinien des Quecksilberhydrids mittels einer hochauflösenden Apparatur untersucht und gefunden, daß die Linien des Bandenzuges (0, 0), (0, 1), (0, 2) und (0, 3) des $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystems aus je vier äquidistanten Komponenten bestehen. Wegen der langen Expositionsdauer und der damit verbundenen Schwierigkeit der Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur der Lummer-Gehreckeschen Platten wurde die maximale Auflösungskraft nicht erreicht und die Komponentenabstände konnten nur mit relativ kleiner Genauigkeit ausgemessen werden. Es hat sich ergeben, daß die untersuchten Bandenlinien (es wurden der kleinen Dispersion des benutzten Glasspektrographen wegen nur die weiter von den Bandenkanten gelegenen Linien getrennt beobachtet) in allen vier Banden angenähert gleiche Aufspaltungen von ungefähr 0,1 cm^{-1} haben. Da die absolute Größe und die Konstanz dieser Aufspaltungen dem Verfasser nicht in Übereinstimmung mit den üblichen bandenspektroskopischen Isotopenformeln zu sein schienen,

[1]) S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **72**, 776, 1931 (I); vgl. auch Acta Physica Polonica **1**, 123, 1932.

wurde die Vermutung ausgesprochen, daß man es hier mit einer neuen Erscheinung zu tun habe, die ein Analogon zur in Atomspektren bekannten Hyperfeinstruktur wäre. Ohne eine endgültige Stellung einzunehmen, wurde darauf hingewiesen, daß die komplexe Struktur von der durch die Anwesenheit der magnetischen Momente des Protons und der Kerne der ungeradzahligen Quecksilberisotopen bedingten Aufspaltung der Bandenlinien, oder von der Verschiedenheit der elektrischen Beschaffenheit der Kerne der Hg-Isotopen (der in Atomspektren sogenannte elektrische Isotopenverschiebungseffekt) stammen kann.

Fast gleichzeitig (wahrscheinlich sogar etwas früher) hat auch Rydberg[1]) die komplexe Struktur der HgH-Bandenlinien festgestellt. Er hat die ultravioletten Banden (2, 1) und (3, 2) des $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystems in der dritten Ordnung eines großen Gitters untersucht und gefunden, daß sämtliche Linien in vier Komponenten aufgespalten sind und daß die beobachteten Komponentenabstände mit den aus den üblichen Isotopenformeln berechneten übereinstimmen. Etwas später hat Hulthén[2]) in Anlehnung an eine Diskussion über die zu erwartende Größe der durch den Kernspin hervorgerufenen Aufspaltungen der Linien in Bandenspektren darauf hingewiesen, daß der Verfasser bei der Berechnung des Isotopieeffektes die übliche angenäherte Formel angewandt hatte. Wenn man die korrekte Birgesche Formel, die im Fall des wenig stabilen normalen $^2\Sigma$-Zustandes des HgH-Moleküls von der angenäherten Formel stark abweichende Resultate ergibt, verwendet, so findet man eine ganz vernünftige Übereinstimmung zwischen den Daten des Verfassers und den berechneten Aufspaltungswerten, so daß es nach der Meinung von Hulthén keine Notwendigkeit gäbe, die vom Verfasser gefundene komplexe Struktur der Linien des Bandenzuges (0, 0) ... (0, 3) als eine neue bandenspektroskopische Erscheinung zu deuten.

Darauf hat der Verfasser erwidert[3]), daß die Intensitätsverteilung in den einzelnen Liniengruppen stark von den Astonschen Isotopenkonzentrationen abweicht, so daß man trotz der Ergebnisse der Hulthénschen Rechnungen geneigt sein müsse, die komplexe Struktur der HgH-Bandenlinien als eine neue Erscheinung anzusehen. Da aber das Tatsachenmaterial zu spärlich und zu wenig genau war, um die Frage endgültig zu klären, mußte abgewartet werden, bis genauere Untersuchungen durchgeführt würden.

---

[1]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 74, 1931. — [2]) E. Hulthén, Nature **129**, 56, 1932. — [3]) S. Mrozowski, ebenda **129**, 399, 1932.

Inzwischen hat der Verfasser[1]) nach einer Hyperfeinstruktur im Bandenspektrum des OH-Moleküls gesucht und festgestellt, daß die Anwesenheit des Protonenspins keine beobachtbare ($\geqq 0{,}07\,\mathrm{cm}^{-1}$) Aufspaltung ergibt. Daraus wurde geschlossen, daß im Fall der HgH-Banden die gefundene Komplexität der Linien nicht von dieser Ursache stammen konnte. Erst vor kurzem, als dank einer Unterstützung des Nationalkulturfonds dem Verfasser ein großer Spektrograph zur Verfügung gestellt wurde, konnten die Untersuchungen des HgH-Bandenspektrums wieder aufgenommen und bei verbesserten Beobachtungsbedingungen durchgeführt werden.

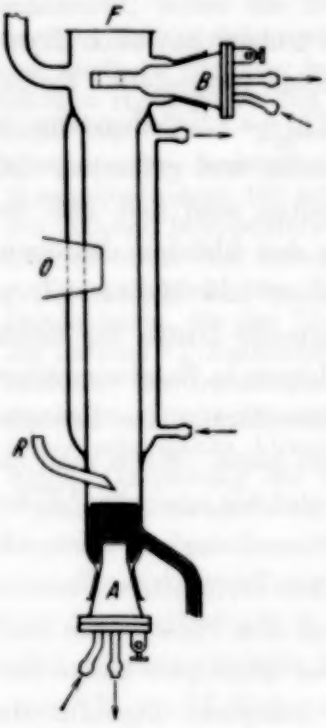


Fig. 1.

Als Lichtquelle wurde eine stark gekühlte Quecksilberbogenlampe angewendet, die seit langem vom Verfasser[2]) benutzt wurde. Sie ist in der Fig. 1 dargestellt, wo A und B eiserne wassergekühlte Elektroden bedeuten, die mittels Picein angekittet sind. Die übrigen Teile sind aus Quarz hergestellt, wobei ein Fenster O durch den Wassermantel hindurch in die Mitte des Bogens eingelassen ist. Das Ende des Rohres, in dem das Fenster O angebracht ist, ragt aus dem Wassermantel heraus und kann nach Bedarf an eine Vakuumapparatur angeschlossen werden. Die Elektrode B ist am Ende durchbohrt, um die Beobachtung des Bogens längs der Achse von oben durch das Fenster F zu ermöglichen. Das Fenster F wird elektrisch geheizt, um die Kondensation des Quecksilbers zu vermeiden; dazu ist zwar die Heizung nicht unbedingt nötig, jedoch war es unbequem, nach einem entsprechenden Wasserstoffdruck, bei dem keine Kondensation eintritt, jedesmal zu suchen. Die Strömungsrichtung des Kühlwassers ist in der Fig. 1 durch Pfeile bezeichnet.

Wenn der Quecksilberbogen in einer Wasserstoffatmosphäre brennt, so emittiert nur der obere Teil des Bogens das HgH-Spektrum, weil der Wasserstoff vom unteren Teil des Bogens infolge des starken nach oben gerichteten Quecksilberdampfstromes weggepumpt wird. Um die volle Länge des Bogens auszunutzen und die Intensität des HgH-Spektrums zu

[1]) S. Mrozowski, Acta Physica Polonica **3**, 235, 1933. — [2]) S. Mrozowski, ebenda **3**, 447, 1934.

erhöhen, wurde oberhalb der Kathode ein Röhrchen R eingeführt, durch welches Wasserstoff in den Bogen eingelassen wurde. Es genügte, das Röhrchen mit dem oberen Teil des Bogens zu verbinden, um einen konstanten Kreislauf des Wasserstoffs zu erhalten; es war aber vorteilhafter, noch außer diesem Kreislauf langsam immer neuen Wasserstoff mittels eines geheizten Platinpalladiumröhrchens einzuführen und es langsam abzupumpen, weil dann das HgH-Spektrum mit größter Reinheit hervortrat. Der Bogen brannte bei ungefähr 3 Amp. Stromstärke; das HgH-Spektrum wird unter diesen Bedingungen sehr intensiv, die Erhöhung der Stromstärke vergrößert die Intensität der Quecksilberlinien, das HgH-Spektrum wird aber dabei fast gar nicht verstärkt.

Als hochauflösende Apparate wurden zwei Lummer-Gehreksche Platten benutzt. Die Grobzerlegung des Spektrums geschah mittels eines mit besonders lichtstarker Optik ausgerüsteten großen Quarzspektrographen von Hilger (Large Interchangeable Spectrograph, 1,5 m Fokallänge). Es wurden Ilford Golden Iso Zenith-Platten benutzt. Die Aufnahmen dauerten etwa 15 Minuten und mehr, in keinem Fall aber überstieg die Expositionsdauer 45 Minuten. Wegen der kurzen Expositionsdauer bereitete die Erhaltung der Temperaturkonstanz der Lummer-Platten keine größeren Schwierigkeiten, so daß das theoretische Auflösungsvermögen erreicht wurde. Es wurden auch Aufnahmen mittels eines mit einer Al-Schicht bedeckten Fabry-Perot-Etalons von 7 mm und 16 mm Plattenabstand gemacht. In diesem Fall betrugen die Expositionszeiten einige Sekunden. Es hat sich dabei ergeben, daß nur im langwelligen Teil des HgH-Spektrums der dickere Fabry-Perot-Etalon der Lummer-Platte etwas überlegen ist.

Es wurden mehrere Banden des $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Systems und zwei Banden des $^2\Sigma^1 \rightarrow {}^2\Sigma$-Systems analysiert. Im ganzen $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-System haben alle Bandenlinien eine ähnliche Struktur: vier äquidistante Komponenten, von denen die zwei mittleren die stärksten, die langwelligste die schwächste ist. In den Fig. 2 und 3 sind zwei stark vergrößerte Ausschnitte der Originalaufnahme wiedergegeben. Die Fig. 2 stellt einen Teil der (0, 0)-Bande, die Fig. 3 den kurzwelligen Teil der (0, 2)-Bande des $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystems dar. Einige nichtüberlagernde Bandenlinien sind durch Pfeile markiert, die Linienbezeichnung ist den Arbeiten von Hulthén[1]) entnommen.

Da die Komponenten angenähert äquidistant sind, so wurden nur die Abstände der zwei stärksten mittleren Komponenten sorgfältig mittels eines Komparators ausgemessen, wobei die Messungen an einer Linie viel-

[1]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925; **50**, 319, 1928.

fach wiederholt und die Ergebnisse gemittelt wurden. Daraus wurden bei Berücksichtigung der nach der Baeyerschen Formel berechneten Dispersion der Lummer-Platten die Komponentenabstände in Wellenzahlen berechnet,

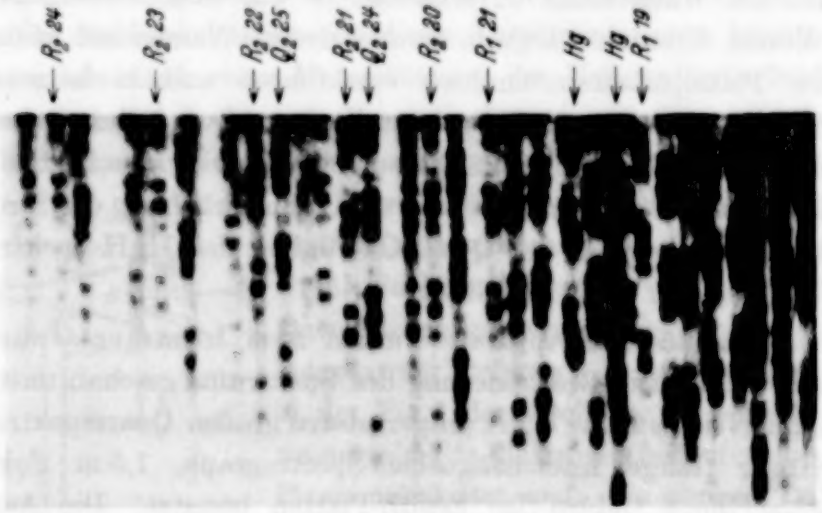


Fig. 2.

und in den Diagrammen Fig. 4 und 5 als Kreise eingetragen. Selbstverständlich wurden zu den Messungen solche Bandenlinien herangezogen, die nicht von anderen schwachen Bandenlinien überlagert sind. Für Aufspaltungen, die kleiner als 0,1 cm^{-1} sind, sind die Meßergebnisse im Fall der dünneren Lummer-Platte wenig genau, so daß sie nicht berücksichtigt wurden.

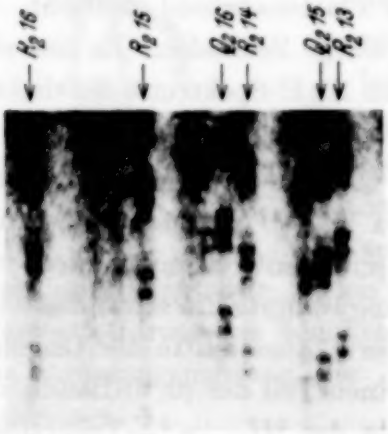


Fig. 3.

Die den vom Verfasser früher untersuchten Bandenlinien entsprechenden Aufspaltungswerte sind in Fig. 4 von gestrichelten Linien umgeben. Sie schwanken von 0,082 bis 0,115 cm^{-1}, und wenn man die kleine Genauigkeit der früheren Messungen des Verfassers (I) berücksichtigt, ist es leicht verständlich, warum eine angenäherte Konstanz der Aufspaltungen gefunden wurde. Die Konstanz war aber, wie die genaueren Untersuchungen gezeigt haben, scheinbar.

Es ist aus den Diagrammen ersichtlich, daß die Aufspaltungen in jeder Bande in der Richtung nach kurzen Wellenlängen hin wachsen; der Zuwachs ist genau demjenigen gleich, den man aus der üblichen Isotopenformel

für den Rotationseffekt $\Delta\nu = (\varrho^2 - 1) \cdot \nu_{rot} = 2(\varrho - 1) \cdot \nu_{rot}$ erhält, wenn man ϱ für zwei Quecksilberisotope, die um zwei Einheiten verschiedene Massen haben, berechnet ($\varrho = 0{,}000025$). Die in Fig. 4 und 5 gezeichneten

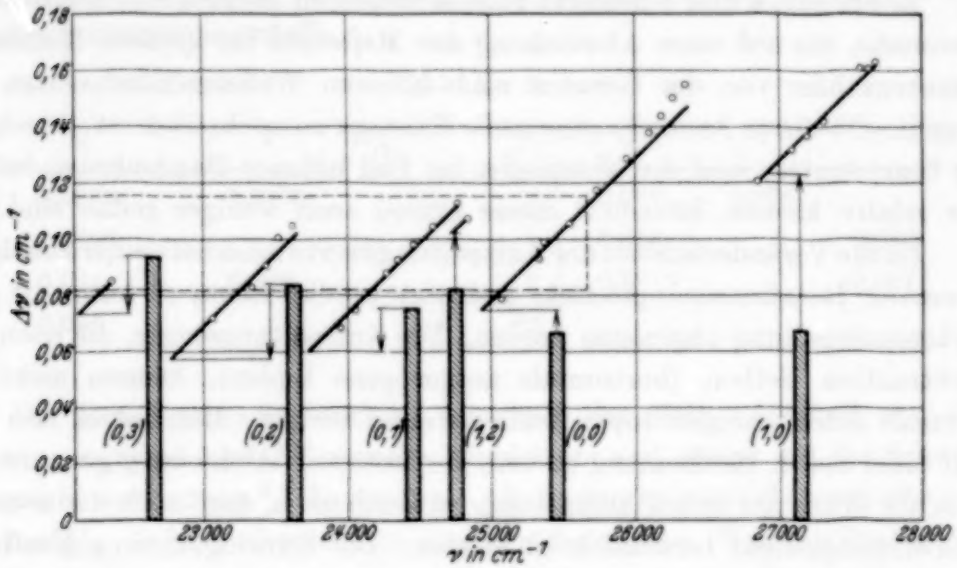


Fig. 4.

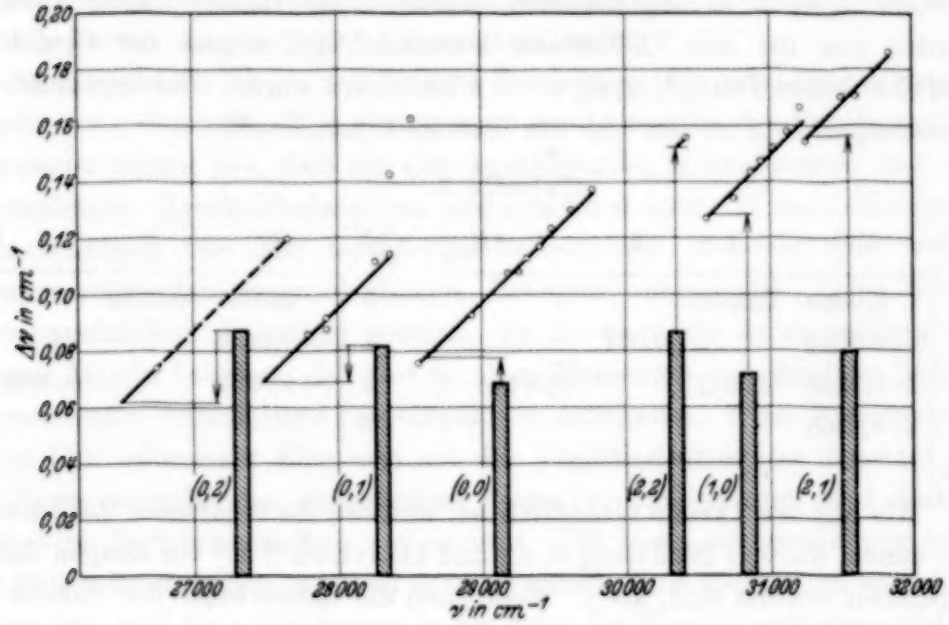


Fig. 5.

Geraden sind mit der entsprechenden Neigung eingetragen. Wenn man die in Fig. 6 dargestellten, von Aston gemessenen Konzentrationen der Quecksilberisotope betrachtet, so ist es völlig klar, daß die beiden stärksten Komponenten den Isotopen 202 und 200 zugeschrieben werden müssen. Die den

geradzahligen Hg-Isotopen entsprechenden Hg H-Bandenlinien müssen einfach sein, weil diese Quecksilberisotope keine Kernmomente haben[1]) und der Protonenspin keine Aufspaltung der Bandenlinien hervorrufen kann (s. oben).

In der Fig. 4 und 5 bemerkt man in mehreren Banden eine interessante Anomalie, die auf einer Abweichung der Meßwerte für größere Rotationsquantenzahlen von der Geraden nach höheren Wellenzahldifferenzen hin beruht. Ob dieser Anomalie eine reelle Existenz zuzuschreiben ist, ist schwer zu beantworten, weil die Messungen im Fall höherer Bandenlinien infolge der relativ kleinen Intensität dieser Linien auch weniger genau sind.

Da die Veränderlichkeit der Aufspaltungswerte innerhalb einer Bande als normaler Rotationsisotopieeffekt gedeutet werden kann, so kann die Rotationsaufspaltung abgezogen werden. Die Aufspaltungswerte, die nach der Subtraktion bleiben (horizontale ausgezogene Linien), können nicht als normale Schwingungsisotopieeffekte gedeutet werden. Man hat es also hier mit einer neuen Erscheinung zu tun, die Isotopenverschiebung genannt sei. Um die Größe der neuen Aufspaltung zu bestimmen, muß noch der normale Schwingungseffekt berücksichtigt werden. Die Schwingungsisotopieeffekte wurden mittels der Birgeschen Formel[2]) berechnet, indem für den $^2\Pi_{1/2}$-Zustand $x_e\omega_e = 40$ angenommen wurde. Die Glieder dritter Ordnung wurden nur für den $^2\Sigma$-Zustand berücksichtigt, indem auf Grund der Hulthénschen Daten[3]) $y_e\omega_e = -4$ berechnet wurde. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in cm^{-1} in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1.

v'' \ v'	0	1	2	3	$^2\Pi_{1/2}$
0	0,0083	0,0552			
1	— 0,0154		0,071		
2	— 0,0265	0,0202		0,091	
3	— 0,0208				
$^2\Sigma$					

v'' \ v'	0	1	2	$^2\Pi_{1/2}$
0	0,0087	0,0562		
1	— 0,0134		0,076	
2	— 0,0255		0,0655	
$^2\Sigma$				

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, weichen die erhaltenen Zahlenwerte von denen, die von Rydberg (l. c.) und Hulthén (l. c.) vor einigen Jahren angegeben worden sind, ab[4]). Wenn man die Zahlenwerte der Tabelle 1 in

[1]) Vgl. z. B. S. Mrozowski, Bull. Acad. Pol. 1931, S. 489; ZS. f. Phys. **78**, 826, 1932. — [2]) Siehe z. B. W. Jevons, Report on Band-Spectra of Diatomic Molecules, Cambridge 1932, Formel 126b, S. 213 und Tabelle der Bandenkonstanten. — [3]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **50**, 319, 1928. — [4]) Wie mir Herr Prof. E. Hulthén freundlicherweise berichtet hat, ist von ihm und von Herrn Rydberg ein Fehler bei der Berechnung des Schwingungseffektes gemacht worden.

den Diagrammen Fig. 4 und 5 berücksichtigt, so bleiben recht große Aufspaltungswerte (schraffierte Rechtecke) übrig, die von den üblichen Rotations- und Schwingungsisotopieformeln nicht wiedergegeben werden. Die erhaltenen Isotopenverschiebungen sind für verschiedene Banden in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

v'' \ v'	0	1	$^2\Pi_{1/2}$
0	0,0665	0,0675	
1	0,0755		
2	0,084	0,082	
3	0,094		
$^2\Sigma$			

v'' \ v'	0	1	2	$^2\Pi_{3/2}$
0	0,069	0,072		
1	0,082		0,080	
2	0,0875		0,087	
$^2\Sigma$				

Die Isotopenverschiebung ist innerhalb der Meßgenauigkeit von der Schwingungszahl des $^2\Pi$-Zustandes unabhängig und wächst mit der Schwingungszahl des unteren $^2\Sigma$-Zustandes. Alle Isotopenverschiebungen scheinen für das $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystem ein wenig größer zu sein. Was den Zahlenwert für das höchste Schwingungsniveau des $^2\Sigma$-Zustandes betrifft, so ist er auf Grund der Ausmessung einer einzigen diffusen Linie (Q_2 8) erhalten und kann deshalb keinen Anspruch auf Genauigkeit haben.

Es entsteht die Frage, was für eine Erscheinung die gefundene Isotopenverschiebung darstellt. Wie oben gesagt wurde, weisen die Ergebnisse der Messungen darauf hin, daß die vier äquidistanten Komponenten den vier geradzahligen Quecksilberisotopen zuzuschreiben sind. Warum die Intensitätsverteilung von den Isotopenkonzentrationen abweicht und welche Komponenten den ungeradzahligen Isotopen entsprechen, wird weiter unten ausführlich diskutiert werden. Es ist über die Atomspektren seit einigen Jahren bekannt, daß fast in allen Elementen verschiedene Isotope gegeneinander verschobene Linienspektren emittieren. Diese Verschiebung ist im Fall schwererer Elemente mit der Verschiedenheit der Struktur des die Kerne umgebenden elektrischen Feldes verbunden und wird deshalb elektrische Isotopenverschiebung genannt. Die Isotopenverschiebung ist in den Fällen beträchtlich, wo man es mit Termen, die s-Elektronen enthalten, zu tun hat, weil die s-Elektronen in der Nähe des Kernes verbleiben und die Unregelmäßigkeiten des Feldes auf sie am stärksten einwirken. So erreicht die Isotopenverschiebung in einigen Fällen recht große Werte, z. B. findet man im Fall der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å für die Isotope 202 und 200 $\Delta\nu = 0{,}16\ \mathrm{cm}^{-1}$. Da die im HgH-Spektrum gefundene Aufspaltung ungefähr zweimal kleiner ist, hat der Verfasser darauf hingewiesen (I), daß

man versuchen könnte, die neue bandenspektroskopische Erscheinung als eine analoge elektrische Isotopenverschiebung anzusehen. Dieser Anschauung stehen aber verschiedene Schwierigkeiten im Wege: erstens ist das äußere Elektron im unteren $^2\Sigma$-Zustand des HgH-Moleküls kein s-, sondern ein $p\sigma$-Elektron und das letztere hat eine viel geringere Wahrscheinlichkeit, in der Nähe des Hg-Kerns zu verbleiben. Zweitens wächst die gefundene Isotopenverschiebung mit der Schwingungsquantenzahl an; da aber bei der Dissoziation des HgH-Moleküls das äußere Elektron zum Wasserstoffkern übergeht, so wächst mit der Schwingungszahl die Wahrscheinlichkeit stark an, daß sich das Elektron in der Nähe des Protons befindet.

Im allgemeinen ist die Frage recht kompliziert; nicht minder kompliziert ist die Frage der Nichtübereinstimmung der Intensitätsverteilung in einer Komponentengruppe mit den Astonschen Isotopenkonzentrationszahlen. In Fig. 6 sind die Astonschen Isotopenkonzentrationen[1]) dargestellt. Darunter sind in Fig. 7 mehrere mittels eines Mollschen Mikrophotometers Typ B erhaltene Schwärzungskurven der der (0, 0)-Bande des $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystems angehörenden Linien zusammengestellt[2]). Daß die erhaltenen Kurven so glatt erscheinen, rührt daher, daß die Vergrößerungen, die photometriert wurden und deren Abbildungen z. B. in Fig. 2 und 3 dargestellt sind, bei unscharfer Einstellung des Mikroskops erhalten wurden. In dieser Weise wird der Einfluß des Plattenkornes weitgehend eliminiert. Es zeigt sich, daß im allgemeinen der Intensitätsverlauf in verschiedenen Linien ähnlich ist, die genaue Betrachtung der Kurven erlaubt aber, einige recht kleine Unterschiede zu entdecken. Ob diese Unterschiede reell sind, kann nicht entschieden werden, weil kleine Unregelmäßigkeiten der Plattenbeschaffenheit dabei eine große Rolle spielen können. So erscheint z. B. die dritte (200)-Komponente von großen Wellenlängen an gerechnet im Vergleich zur zweiten (202) viel stärker in den R-Zweigen, fast gleichstark in den Q-Zweigen. Auf mehreren Mikrophotometerkurven können Spuren einer fünften (kurzwelligsten) Komponente bemerkt werden, doch ist wegen

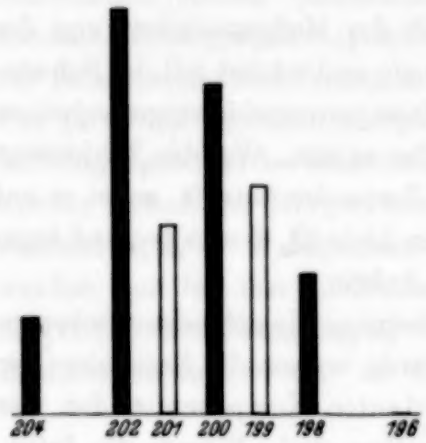


Fig. 6.

[1]) F. W. Aston, Mass-Spectra and Isotopes. London 1933, S. 122. — [2]) Andere Mikrophotometerkurven wurden in einem vorläufigen Bericht in Bull. Acad. Pol. 1935, S. 24 angegeben.

der Möglichkeit einer Überlagerung sehr schwacher Bandenlinien die Frage nicht mit Sicherheit zu entscheiden.

Eine Betrachtung der Negative zeigt, daß die vierte (198)-Komponente viel breiter und verschwommener als die übrigen ist; dies tritt besonders

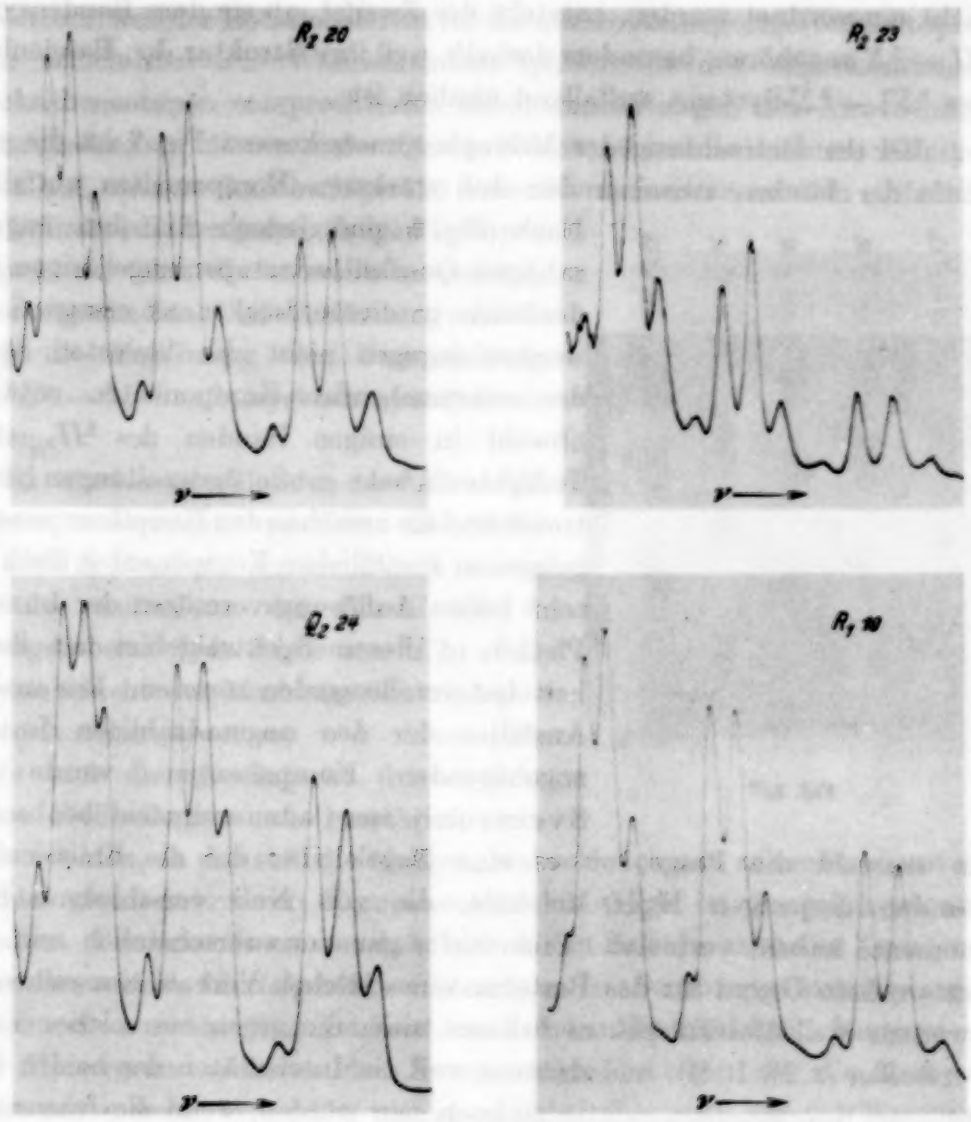


Fig. 7.

auffallend in den (0, 1)- und (0, 2)-Banden des $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystems hervor, weil die Aufspaltungen vielleicht dort relativ klein sind. Daß die Schärfe der Komponenten in diesem Bandenzug nach großen Wellenlängen abnimmt (was auch früher beobachtet wurde, I), ist wahrscheinlich wenigstens teilweise mit der Verringerung des Auflösungsvermögens der Lummer-

Platten verbunden. In der Gegend von 28300 cm^{-1} tritt eine Gruppe von starken Bandenlinien hervor, die eine fünffache Struktur haben: zwei starke Komponenten (in Distanz von etwa 0,142 cm^{-1}), die von drei schwachen begleitet sind (siehe Fig. 8, in der eine Mikrophotometerkurve der 28331,2 cm^{-1}-Linie dargestellt ist). Da meines Wissens diese Linien bisher nicht eingeordnet wurden, entsteht der Zweifel, ob sie dem Bandensystem $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ angehören, besonders deshalb, weil ihre Struktur den Bandenlinien des $^2\Sigma^I \rightarrow {}^2\Sigma$-Systems auffallend ähnlich ist.

Bei der Betrachtung der Mikrophotometerkurven Fig. 7 ist die große Tiefe der Lücken zwischen den drei stärksten Komponenten auffallend. Nach Fig. 6 sind jedoch die den ungeradzahligen Quecksilberisotopen zugehörigen Bandenlinien in diesen Lücken zu erwarten. Es werden dagegen nicht die kleinsten Spuren der entsprechenden Komponenten entdeckt, obwohl in einigen Banden des $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystems sehr große Aufspaltungen hervortreten und die zwischen den Hauptkomponenten gelegenen zusätzlichen Komponenten dank dem sehr hohen Auflösungsvermögen der Lummer-Platten in diesem Spektralgebiet mit Sicherheit festgestellt werden könnten. Ein analoges Ausfallen der den ungeradzahligen Isotopen zugehörenden Komponenten wurde von Svensson[1]) im Cadmiumhydrid beobachtet. Es entsteht die Frage, ob es eine Regel gibt, die die Emission der Banden derjenigen HgH-Moleküle, die von Null verschiedene Kernmomente haben, verbietet. Dies dürfte ganz unwahrscheinlich sein, weil erstens kein Grund für das Bestehen eines solchen Verbots einzusehen ist, zweitens weil Molekülspektra bekannt sind, die gegen ein solches Verbot verstoßen (z. B. BiH), und drittens weil die Intensitäten der beiden kurzwelligen Komponenten relativ zu hoch sein würden, wenn die Intensitäten den Isotopenkonzentrationen proportional sein sollten. Deshalb ist der Verfasser geneigt, die ungeradzahligen Quecksilberisotope als für die anomale Intensitätsverteilung verantwortlich anzusehen.

Fig. 8.

Man könnte durch Analogie mit der bekannten Erscheinung in Atomspektren versuchen, die Annahme zu machen, daß die Isotopenverschiebung

[1]) E. Svensson, Nature **131**, 28. 1933.

eine Überlagerung der beiden ungeradzahligen Isotope 201 und 199 entsprechend mit den 200- und 198-Isotopenlinien bewirken soll. Dann müßten aber die zweite und vierte Komponente fast gleich intensiv erscheinen (29% und 16 + 10 = 26%), was nicht beobachtet wird; auch würden sich die beiden kurzwelligen Komponenten bei hohen Rotationsquantenzahlen verbreitern, weil der Rotationseffekt für die übereinandergelagerten Isotopenlinien verschieden ist. Wahrscheinlich spalten die den ungeradzahligen Quecksilberisotopen entsprechenden Bandenlinien wegen der Anwesenheit der magnetischen Momente der Quecksilberatomkerne in mehrere Komponenten auf, und aus der Überlagerung dieser Komponenten mit den einfachen Bandenlinien, die den geradzahligen Isotopen entsprechen, wird die anomale Intensitätsverteilung erhalten. Diese Auffassung scheint durch die Ergebnisse der Untersuchung des $^2\Sigma^1 \rightarrow {}^2\Sigma$-Bandensystems gestützt zu werden.

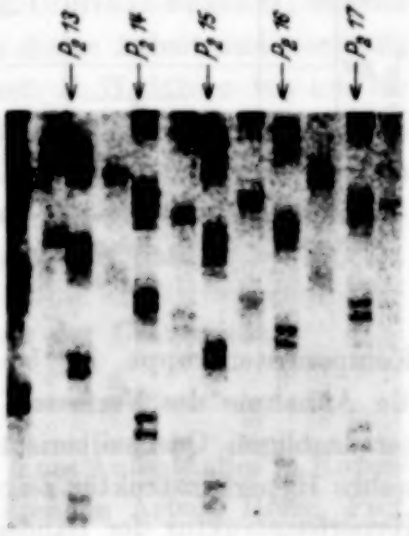


Fig. 9.

Es wurden zwei Banden des $^2\Sigma^1 \rightarrow {}^2\Sigma$-Systems untersucht, nämlich die 2950- und 3058 Å-Banden. In der Fig. 9 ist ein Teil der Aufnahme der Bande 3058 Å wiedergegeben. Jede Linie im $^2\Sigma^1 \rightarrow {}^2\Sigma$-System besteht aus fünf angenähert äquidistanten Komponenten, von denen die zweite und die gleichstarke dritte (von langen Wellenlängen an gerechnet) ein Dublett bilden, an das sich die übrigen, viel schwächeren angenähert untereinander gleich intensiven Komponenten (die vierte ist die stärkste) anschließen. Bemerkenswert ist, daß, obwohl im Fall der dickeren Lummer-Platte die aufeinanderfolgenden Ordnungen in Berührung kommen, die Komponenten nicht völlig getrennt erscheinen. Es bleibt ein kontinuierlicher Hintergrund zwischen den Komponenten bestehen, der die Komponenten miteinander verbindet, was im völligen Kontrast mit der Tiefe der Lücken in der in größter Nähe gelegenen (2, 1)-Bande des $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystems ist.

Die Dublettabstände wurden ausgemessen und die Ergebnisse sind in Fig. 10 dargestellt. Es werden in beiden Banden Gerade von derselben Neigung erhalten, wie im $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-System gefunden wurde. Es tritt aber im langwelligen Teil der 3058 Å-Bande eine interessante Abweichung auf, die nach der Ansicht des Verfassers durch eine Hinüberwanderung einer

fremden Komponente (z. B. der ungeradzahligen Hg-Isotope) über das Dublett vielleicht erklärt werden kann. Nach Berücksichtigung des Rotationseffektes bleiben Aufspaltungen von 0,154 und 0,131 cm^{-1} übrig, von denen noch der Schwingungseffekt abgezogen werden muß, um die Größe der Isotopenverschiebung zu finden. Wenn die früher angenommene Zuordnung der Banden als (0, 0)- und (0, 1)-Banden richtig ist, dann wäre die Isotopenverschiebung ungefähr 0,145 und 0,147 cm^{-1}, also zweimal größer als in dem $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-System. Eine so starke Aufspaltung, die größtenteils dem oberen $^2\Sigma^1$-Zustand zugehören soll, ist wenig wahrscheinlich, deshalb ist es wahrscheinlicher, daß die Zuordnung der Schwingungsquantenzahl Null dem $^2\Sigma^1$-Zustand nicht korrekt ist.

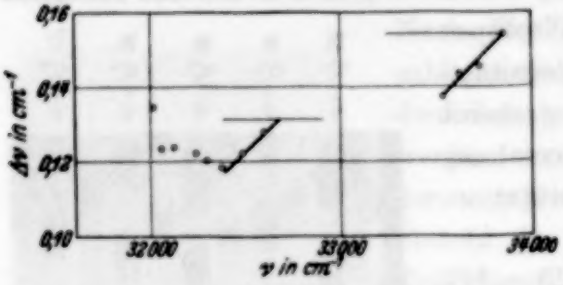


Fig. 10.

Das Hervortreten einer neuen fünften Komponente im $^2\Sigma^1 \rightarrow {}^2\Sigma$-Bandensystem und die völlige Verschiedenheit der Intensitäts-Verteilung in einer Komponentengruppe in beiden untersuchten Bandensystemen scheint die Annahme des Verfassers zu stützen, daß die Bandenlinien der ungeradzahligen Quecksilberisotope aufgespalten sind, d. h. daß sie eine wahre Hyperfeinstruktur zeigen. Hulthén[1]) hat die Frage der möglichen Hyperfeinstruktur der Bandenlinien diskutiert und gezeigt, daß schon für recht kleine Rotationsquantenzahlen eine Entkopplung des Kernspins von der Molekülachse eintreten muß, indem der Kernspin sich bei großen Rotationsquantenzahlen gegen die Rotationsachse einstellt. Hulthén hat die Kopplung zwischen dem Kernspin und dem Bahndrehimpuls betrachtet — im Fall der $^2\Sigma$-Zustände gibt es dagegen eine Kopplung zwischen dem Kernspin und dem Elektronenspin [der sich gegen die Rotationsachse einstellt — Fall b von Hund], die eine von der Rotationsquantenzahl unabhängige Hyperfeinstruktur ergeben muß. Da der Kernspin im Fall der $^2\Pi$-Terme schon bei kleinen Rotationsquantenzahlen sich von der Molekülachse entkoppelt (besonders im Falle des $^2\Pi_{1/2}$-Terms, da in diesem Fall das magnetische Moment des Elektronenspins mit dem Bahnmoment des Elektrons sich kompensiert), so ist es verständlich, warum in allen Banden desselben Systems die Linien, unabhängig von der Rotationsquantanzahl, gleiche Struktur aufweisen.

[1]) E. Hulthén, Nature **129**, 58, 1932.

Die Anwesenheit einer Hyperfeinstruktur im Bandenspektrum des Quecksilberhydrids wird durch die oben angegebenen Betrachtungen nahegelegt, jedoch nicht bewiesen. Wenn die vorliegende Arbeit unter einem diesbezüglichen Titel erscheint, so geschieht dies nur aus dem Grunde, weil die frühere Veröffentlichung des Verfassers, deren Weiterentwicklung die vorliegende Arbeit darstellt, vor einigen Jahren unter demselben Titel erschienen ist. Es ist aber aus dem vorhergehenden klar, daß als Hauptergebnis dieser Arbeit die Feststellung einer neuen bandenspektroskopischen Erscheinung — einer sogenannten Isotopenverschiebung angesehen werden muß.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. C. Białobrzeski, möchte ich auch an dieser Stelle für das Interesse an dieser Arbeit und wertvolle Unterhaltungen herzlichst danken. Herrn Prof. E. Hulthén bin ich für sehr interessante briefliche Diskussionen der hier behandelten Fragen zum besten Dank verpflichtet. Meine tiefe Dankbarkeit gebührt auch dem Nationalkulturfonds, der durch das Anschaffen des großen Quarzspektrographen die vorliegenden Untersuchungen ermöglicht hat.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Universität.

Nachtrag bei der Korrektur. Gelegentlich eines Aufenthaltes in Kopenhagen konnte ich die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit Herrn Prof. N. Bohr vorlegen, welcher freundlicherweise auf folgende Deutungsmöglichkeit hinwies: Das untersuchte Bandensystem entspricht dem Übergang $(s\sigma)\,(p\sigma)\,(p\pi)\,{}^2\Pi \rightarrow (s\sigma)^2\,(p\sigma)\,{}^2\Sigma$, es gibt also im Normalzustand des Moleküls ${}^2\Sigma$ ein s-Elektron mehr, dessen Wechselwirkung mit dem Hg-Kern eine Isotopenverschiebung in ähnlicher Weise wie in Atomspektren bewirkt. Die Größe der Aufspaltung ist von der Ladungsdichte der s-Elektronen am Orte des Hg-Kerns abhängig; bei völliger Abtrennung des Wasserstoffatoms ist die Ladungsverteilung des s-Elektrons zentralsymmetrisch gegen den Hg-Kern, am Orte des Kernes haben wir es also mit der maximalen Ladungsdichte zu tun. Wenn dem Hg-Atom ein Wasserstoffatom angelagert wird, so werden die Wellenfunktionen der Hg-Elektronen in der Weise beeinflußt, daß die Ladungswolken sich in der Richtung des Protons verschieben und die Ladungsdichten am Ort des Hg-Kerns vermindert werden. Je näher das Proton heranrückt, desto stärker werden die Wellenfunktionen beeinflußt und desto kleiner werden die Isotopenverschiebungseffekte. Da im HgH-Molekül die mittlere Entfernung des

Protons vom Hg-Kern mit der Schwingungsquantanzahl wächst, so ist es leicht verständlich, daß der Isotopenverschiebungseffekt mit der Schwingungsquantenzahl des $^2\Sigma$-Zustandes wachsen muß, indem er bei völliger Abtrennung des Wasserstoffatoms den Grenzwert 0,16 cm^{-1} erreichen soll, der den Isotopenverschiebungseffekt im Fall des entsprechenden Hg-Atomüberganges $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ darstellt. Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit wäre also als ein experimenteller Beweis der Beeinflussung der Wellenfunktionen der s-Elektronen durch die Anlagerung des Wasserstoffatoms anzusehen.

Auch die Beobachtung, daß bei hohen Rotationsquantenzahlen die Aufspaltungen schneller wachsen, als nach der üblichen Isotopenformel zu erwarten wäre, erhält nach der oben angegebenen Auffassung eine zwangsläufige Erklärung. Der Isotopenverschiebungseffekt kann nicht (wie das in der Arbeit getan wurde) als genau konstant innerhalb einer ganzen Bande angesehen werden, weil bei Vergrößerung der Rotationsenergie der Abtand der Kerne im Molekül und gleichzeitig der Isotopenverschiebungseffekt vergrößert werden. Die Vergrößerung des Kernabstandes ist besonders in der Nähe der Stabilitätsgrenze beträchtlich, und deshalb ist es auch verständlich, daß die Abweichungen in unmittelbarer Nähe des Bandenendes bemerkt wurden.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit Herrn Prof. N. Bohr meinen aufrichtigsten Dank aussprechen für die liebenswürdige Aufnahme in seinem Institut und dafür, daß er mit mir diese Fragen freundlichst besprechen wollte.

Die Matrixelemente der Alkalien [1].

Von **Alfred Thoma** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Mai 1935.)

§ 1. Die Funktionen, die die diskreten Eigenfunktionen approximieren. — § 2. Die Ausrechnung der Matrixelemente. — § 3. Die Matrixelemente. — § 4. Abschätzung des Fehlers, der sich bei Auswertung der Matrixelemente infolge Verwendung der Approximationsfunktionen an Stelle der Eigenfunktionen ergibt.

§ 1. Die Funktionen, die die diskreten Eigenfunktionen der Alkalien approximieren.

Der analytische Ausdruck der Approximationsfunktion für den Radialteil der diskreten Eigenfunktion hat folgende Gestalt:

$$f_{R_{n_l}} = \frac{\varrho^{l+1}}{N_{R_{n_l}}} \cdot e^{-\sqrt{-A_{n_l}}\,\varrho} \cdot Q^{(2l+1)}_{(n+l)}\left(2\sqrt{-A_{n_l}}\,\varrho\right).$$

$Q^{(2l+1)}_{(n+l)}$ ist die $(2l+1)$-te Ableitung des $(n+l)$-ten Laguerre-Polynoms. Die Polynome, die hier verwendet werden, haben aber nur eine dem Laguerre-Polynom ähnliche Gestalt. Durch Variation der Konstanten A_{n_l} wird das Hauptmaximum der Eigenfunktion bestimmt. Die Konstanten im Polynom sind durch die Nullstellen der Eigenfunktion festgelegt. $N_{R_{n_l}}$ ist ein Normierungsfaktor [2].

a) Lithium.

1. $f_{R_{2_0}} = a \cdot e^{-C\cdot\varrho} \cdot \varrho\,(b\varrho - 1)$ [3],
$$a = 1{,}30,\quad C = 0{,}64,\quad b = 0{,}9.$$

2. $f_{R_{2_1}} = a\varrho^2 e^{-C\cdot\varrho}$,
$$a = 0{,}22,\quad C = 0{,}50.$$

3. $f_{R_{3_0}} = a\varrho\,(\varrho^2 + c_1\varrho + c_2)\, e^{-C\cdot\varrho}$,
$$a = 0{,}049,\quad C = 0{,}42,\quad c_1 = -5{,}35,\quad c_2 = 3{,}06.$$

4. $f_{R_{3_1}} = a\varrho^2\,(\varrho + c)\, e^{-C\cdot\varrho}$,
$$a^2 = 2{,}422 \cdot 10^{-4},\quad C = 0{,}266,\quad c = -5{,}8.$$

5. $f_{R_{3_2}} = a\varrho^3 e^{-C\cdot\varrho}$,
$$a^2 = 3{,}875 \cdot 10^{-7},\quad C = 0{,}25.$$

---

[1] 2. Teil der Dissertation der phil. Fakultät der Universität Breslau. — [2] A. Thoma, ZS. f. Phys. **94**, 629, 1935. — [3] B. Trumpy, ebenda **54**, 379, 1929.

b) Natrium.

1. $f_{R_{3_0}} = a\varrho\,(\varrho^2 + c_1\varrho + c_2)\,e^{-C\cdot\varrho}$,

$a = 0{,}586,\ C = 0{,}642,\ c_1 = -1{,}12,\ c_2 = 0{,}169.$

2. $f_{R_{3_1}} = a\varrho^2\,(b\varrho - 1)\,e^{-C\cdot\varrho}$.

$a = -0{,}246,\ C = 0{,}457,\ b = 0{,}9.$

3. $f_{R_{3_2}} = a\varrho^3\,e^{-C\cdot\varrho}$,

$$a = \Big[\int_0^\infty f_{R_{3_2}}^2\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2},\quad C = 0{,}326.$$

4. $f_{R_{4_0}} = a\varrho\,(\varrho^3 + c_1\varrho^2 + c_2\varrho + c_3)\,e^{-C\cdot\varrho}$,

$a = 0{,}05,\ C = 0{,}445,\ c_1 = -5{,}75,\ c_2 = 4{,}27,\ c_3 = -0{,}51.$

5. $f_{R_{4_1}} = a\varrho^2\,(\varrho^2 + c_1\varrho + c_2)\,e^{-C\cdot\varrho}$,

$a = 0{,}014,\ C = 0{,}288,\ c_1 = -8,\ c_2 = 8{,}16.$

6. $f_{R_{4_2}} = a\varrho^3\,(\varrho\cdot a_1 + a_2)\,e^{-C\cdot\varrho}$,

$$a = \Big[\int_0^\infty f_{R_{4_2}}^2\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2},\quad C = 0{,}25,$$

$$a_1 = 0{,}25,\ a_2 = -6.$$

7. $f_{R_{4_3}} = a\varrho^4\,e^{-C\cdot\varrho}$,

$$C = 0{,}25,\quad a = \Big[\int_0^\infty f_{R_{4_3}}^2\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2}.$$

c) Kalium.

1. $f_{R_{4_0}} = a\varrho e^{-C\cdot\varrho}\,(\varrho^3 + c_1\varrho^2 + c_2\varrho + c_3)$,

$C = 1{,}05,\ c_1 = -2{,}1,\ c_2 = 0{,}237,\ c_3 = -0{,}069,$

$$a = \Big[\int_0^\infty f_{R_{4_0}}^2\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2}.$$

2. $f_{R_{4_1}} = a\varrho^2\,(\varrho^2 + c_1\varrho + c_2)\,e^{-C\cdot\varrho}$,

$$C = 0{,}629,\ c_1 = -1{,}95,\ c_2 = 4{,}95,\ a = \Big[\int_0^\infty f_{R_{4_1}}^2\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2}.$$

3. $f_{R_{4_2}} = a\varrho^3\,(\varrho + c_1)\,e^{-C\cdot\varrho}$,

$$C = 0{,}486,\ c_1 = -0{,}9,\ a = \Big[\int_0^\infty f_{R_{4_2}}^2\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2}.$$

4. $f_{R_{4_3}} = a\varrho^4 e^{-C\cdot\varrho}$,

$$C = 0{,}25, \quad a = \left[\int_0^\infty f^2_{R_{4_3}} \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$$

5. $f_{R_{5_0}} = a\varrho\,(\varrho^4 + c_1\varrho^3 + c_2\varrho^2 + c_3\varrho + c_4)\, e^{-C\cdot\varrho}$,

$$C = 0{,}625, \quad c_1 = -7, \quad c_2 = 10{,}55, \quad c_3 = -4{,}49,$$

$$c_4 = 0{,}53, \quad a = \left[\int_0^\infty f^2_{R_{5_0}} \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$$

6. $f_{R_{5_1}} = a\varrho^2\,(\varrho^3 + c_1\varrho^2 + c_2\varrho + c_3)\, e^{-C\cdot\varrho}$,

$$C = 0{,}529, \quad c_1 = -10{,}6, \quad c_2 = 14{,}15, \quad c_3 = -4{,}55,$$

$$a = \left[\int_0^\infty f^2_{R_{5_1}} \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$$

7. $f_{R_{5_2}} = a\varrho^3\,(\varrho^2 + c_1\varrho + c_2)\, e^{-C\cdot\varrho}$,

$$C = 0{,}261, \quad c_1 = -10{,}4, \quad c_2 = 30{,}3, \quad a = \left[\int_0^\infty f^2_{R_{5_2}} \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$$

8. $f_{R_{5_3}} = a\varrho^4\,(\varrho + c_1)\, e^{-C\cdot\varrho}$,

$$C = 0{,}2, \quad c_1 = -20, \quad a = \left[\int_0^\infty f^2_{R_{5_3}} \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$$

9. $f_{R_{5_4}} = a\varrho^5 e^{-C\cdot\varrho}$,

$$C = 0{,}2, \quad a = \left[\int_0^\infty f^2_{R_{5_4}} \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$$

d) Rubidium.

1. $f_{R_{5_0}} = a\, e^{-C\cdot\varrho}\,\varrho\,(\varrho^4 + c_1\varrho^3 + c_2\varrho^2 + c_3\varrho + c_4)$,

$$C = 1{,}194, \quad c_1 = -2{,}92, \quad c_2 = 1{,}88, \quad c_3 = -0{,}365,$$

$$c_4 = 0{,}06, \quad a = \left[\int_0^\infty f^2_{R_{5_0}} \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$$

2. $f_{R_{5_1}} = a\varrho^2\, e^{-C\cdot\varrho}\,(\varrho^3 + c_1\varrho^2 + c_2\varrho + c_3)$,

$$C = 0{,}531, \quad c_1 = -2{,}4, \quad c_2 = 1{,}077, \quad c_3 = -0{,}111,$$

$$a = \left[\int_0^\infty f^2_{R_{5_1}} \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$$

3. $f_{R_{5_2}} = a\varrho^3\, e^{-C\cdot\varrho}\,(\varrho^2 + c_1\varrho + c_2)$,

$$C = 0{,}274, \quad c_1 = -0{,}56, \quad c_2 = 0{,}046, \quad a = \left[\int_0^\infty f^2_{R_{5_2}} \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$$

4. $f_{R_{5_3}}$ und $f_{R_{5_4}}$ wie bei Kalium.

5. $f_{R_{6_0}} = a\varrho\, e^{-C\cdot\varrho}(\varrho^5 + c_1\varrho^4 + c_2\varrho^3 + c_3\varrho^2 + c_4\varrho + c_5)$,

$C = 0{,}672,\ c_1 = -9{,}3,\ c_2 = 23{,}11,\ c_3 = -20{,}91,$

$c_4 = 6{,}33,\ c_5 = -0{,}448,\ a = \left[\int_0^\infty f_{R_{6_0}}^2\, \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$

6. $f_{R_{6_1}} = a\varrho^2 e^{-C\cdot\varrho}(\varrho^4 + c_1\varrho^3 + c_2\varrho^2 + c_3\varrho + c_4)$,

$C = 0{,}503,\ c_1 = -12,\ c_2 = 27{,}13,\ c_3 = -12{,}71,$

$c_4 = 1{,}01,\ a = \left[\int_0^\infty f_{R_{6_1}}^2\, \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$

7. $f_{R_{6_2}} = a\varrho^3 e^{-C\cdot\varrho}(\varrho^3 + c_1\varrho^2 + c_2\varrho + c_3)$,

$C = 0{,}332,\ c_1 = -9{,}3,\ c_2 = 4{,}44,\ c_3 = -0{,}35,$

$a = \left[\int_0^\infty f_{R_{6_2}}^2\, \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$

8. $f_{R_{6_3}} = a\varrho^4 e^{-C\cdot\varrho}(\varrho^2 + c_1\varrho + c_2)$,

$C = 0{,}166,\ c_1 = -54{,}16,\ c_2 = 651{,}85,\ a = \left[\int_0^\infty f_{R_{6_3}}^2\, \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$

9. $f_{R_{6_4}} = a\varrho^5 e^{-C\cdot\varrho}(\varrho + c_1)$,

$C = 0{,}166,\ c_1 = -30{,}09,\ a = \left[\int_0^\infty f_{R_{6_4}}^2\, \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$

10. $f_{R_{6_5}} = a\varrho^6 e^{-C\cdot\varrho}$,

$C = 0{,}166,\ a = \left[\int_0^\infty f_{R_{6_5}}^2\, \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$

e) Cäsium.

1. $f_{R_{6_0}} = a\varrho e^{-C\cdot\varrho}(\varrho^5 + c_1\varrho^4 + c_2\varrho^3 + c_3\varrho^2 + c_4\varrho + c_5)$,

$C = 1{,}172,\ c_1 = -4{,}13,\ c_2 = 8{,}12,\ c_3 = -11{,}64,$

$c_4 = 2{,}31,\ c_5 = -0{,}05,\ a = \left[\int_0^\infty f_{R_{6_0}}^2\, \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$

2. $f_{R_{6_1}} = a\varrho^2 e^{-C\cdot\varrho}(\varrho^4 + c_1\varrho^3 + c_2\varrho^2 + c_3\varrho + c_4)$,

$C = 0{,}947,\ c_1 = -3,\ c_2 = 2{,}25,\ c_3 = -0{,}57,$

$c_4 = 0{,}04,\ a = \left[\int_0^\infty f_{R_{6_1}}^2\, \mathrm{d}\varrho\right]^{-1/2}.$

3. $f_{R_{6_2}} = a\varrho^3 e^{-C\cdot\varrho}(\varrho^3 + c_1\varrho^2 + c_2\varrho + c_3)$,

$C = 0{,}93,\ c_1 = -3{,}1,\ c_2 = 2{,}44,\ c_3 = -0{,}48,$

$$a = \Big[\int_0^\infty f^2_{R_{6_2}}\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2}.$$

4. $f_{R_{6_3}}$, $f_{R_{6_4}}$, $f_{R_{6_5}}$ wie bei Rubidium.

5. $f_{R_{7_0}} = a\varrho e^{-C\cdot\varrho}(\varrho^6 + c_1\varrho^5 + c_2\varrho^4 + c_3\varrho^3 + c_4\varrho^2 + c_5\varrho + c_6)$,

$C = 0{,}735,\ c_1 = -8{,}95,\ c_2 = 18{,}01,\ c_3 = -11{,}29,$

$c_4 = 3{,}18,\ c_5 = -0{,}71,\ c_6 = 0{,}04,\ a = \Big[\int_0^\infty f^2_{R_{7_0}}\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2}.$

6. $f_{R_{7_1}} = a\varrho^2 e^{-C\cdot\varrho}(\varrho^5 + c_1\varrho^4 + c_2\varrho^3 + c_3\varrho^2 + c_4\varrho + c_5)$,

$C = 0{,}422,\ c_1 = -16{,}10,\ c_2 = 69{,}80,\ c_3 = -92{,}23,$

$c_4 = 44{,}03,\ c_5 = -27,\ a = \Big[\int_0^\infty f^2_{R_{7_1}}\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2}.$

7. $f_{R_{7_2}} = a\varrho^3 e^{-C\cdot\varrho}(\varrho^4 + c_1\varrho^3 + c_2\varrho^2 + c_3\varrho + c_4)$,

$C = 0{,}24,\ c_1 = -33,\ c_2 = 234{,}84,\ c_3 = -111{,}70,$

$c_4 = 8{,}83,\ a = \Big[\int_0^\infty f^2_{R_{7_2}}\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2}.$

8. $f_{R_{7_3}} = a\varrho^4 e^{-C\cdot\varrho}(\varrho^3 + c_1\varrho^2 + c_2\varrho + c_3)$,

$C = 0{,}143,\ c_1 = -105,\ c_2 = 3300{,}80,\ c_3 = -30776,$

$$a = \Big[\int_0^\infty f^2_{R_{7_3}}\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2}.$$

9. $f_{R_{7_4}} = a\varrho^5 e^{-C\cdot\varrho}(\varrho^2 + c_1\varrho + c_2)$,

$C = 0{,}143,\ c_1 = -76{,}92,\ c_2 = 1344{,}78,\ a = \Big[\int_0^\infty f^2_{R_{7_4}}\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2}.$

10. $f_{R_{7_5}} = a\varrho^6 \cdot e^{-C\cdot\varrho}(\varrho + c_1)$,

$C = 0{,}143,\quad c_1 = -41{,}95,\quad a = \Big[\int_0^\infty f^2_{R_{7_5}}\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2}.$

11. $f_{R_{7_6}} = a\varrho^7 e^{-C\cdot\varrho}$,

$$C = 0{,}143,\ a = \Big[\int_0^\infty f^2_{R_{7_6}}\,\mathrm{d}\varrho\Big]^{-1/2}.$$

§ 2. *Die Ausrechnung der Matrixelemente.*

Für das Matrixelement, das dem Übergang von dem diskreten Zustand (n, l) nach dem Kontinuumszustand $(E, l \mp 1)$ entspricht, hatte sich folgender Ausdruck ergeben[1]):

$$\{|x|^2 + |y|^2 + |z|^2\}_{\substack{n,\ l \\ E,\ l \mp 1}} = \frac{\pi^2 \cdot a_H^3 [l]}{(1 - e^{4\pi b})^2} \cdot \psi^2(E) \cdot a^{2\ [2])}$$
$$\cdot \left| \sum_k \left\{ \frac{d^k}{dz^k} \cdot [(z + ia)^{l' + ib} (z - ia)^{l' - ib}]_{z = C} \right\} \right|^2 .$$

Dabei waren folgende Abkürzungen eingeführt:

$a = \sqrt{E_k}$ (E_k = Energie des Kontinuumszustandes).

$$\frac{B}{2\sqrt{E_k}} = b, \quad \sqrt{-A_{n_l}} = C = \sqrt{E_d}$$

(E_d = Energie des diskreten Zustandes).

a_H ist der Wasserstoffradius.

Der Ausdruck $(z + ia)^{l' + ib} (z - ia)^{l' - ib}$ läßt sich auf folgende Form bringen:

$$(z + ia)^{l' + ib} (z - ia)^{l' - ib} = (z^2 + a^2)^{l'} e^{-2b \cdot \operatorname{arc\,tg} \frac{a}{|z|}} .$$

Das Matrixelement geht mit Benutzung dieser Umformung in folgenden Ausdruck über:

$$\{|x|^2 + |y|^2 + |z|^2\}_{\substack{n,\ l \\ E,\ l \mp 1}} = \frac{\pi^2 a_H^3 [l]}{(1 - e^{4\pi b})^2} \cdot \psi^2(E) \cdot a^2$$
$$\cdot \left| \sum_k \left\{ \frac{d^k}{dz^k} \left[(z^2 + a^2)^{l'} e^{-2b \operatorname{arc\,tg} \frac{a}{|z|}} \right]_{z = C} \right\} \right|^2 .$$

Differenziert man aus und beachtet man, daß das Matrixelement eine Summe von ähnlichen Ausdrücken mit verschiedenen Werten k und bestimmten Zahlenkoeffizienten ist, so erhält man endgültig folgende Formel für das Matrixelement:

$$\{|x|^2 + |y|^2 + |z|^2\}_{\substack{n,\ l \\ E,\ l \mp 1}} = \frac{\pi^2 a_H^3 [l]}{(1 - e^{4\pi b})^2} \cdot e^{-4b \operatorname{arc\,tg} \frac{a}{|c|}} \cdot \psi^2(E) \cdot a^2$$
$$\cdot \left\{ \frac{K_{-n}}{(C^2 + a^2)^n} + \frac{K_{-n+1}}{(C^2 + a^2)^{n-1}} + \cdots + \frac{K_{-1}}{(C^2 + a^2)} + K_0 + K_1 (C^2 + a^2) + \cdots \right\} .$$

---

[1]) A. Thoma, ZS. f. Phys. **94**, 634, 1935. — [2]) a und ψ sind die Normierungsfaktoren der diskreten bzw. kontinuierlichen Eigenfunktionen.

§ 3. *Die Matrixelemente.*

Es werden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$e^{-4b \operatorname{arc\,tg} \frac{a}{|C|}} = e^{-\frac{2B}{\sqrt{E}} \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{E}}{|C|}} = F_1(C,E),$$

$\psi_l(E)$ ist der Normierungsfaktor der jeweiligen Kontinuumseigenfunktion, die in das Matrixelement eingeht[1]).

a) Lithium.

$$C^2_{\binom{2,0}{E,1}} = \frac{46\, a_H^2\, e^{-\frac{4}{\sqrt{E}} \operatorname{arc\,tg} 1{,}541 \cdot \sqrt{E}} \cdot (E+1)}{\left(1 - e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}\right)} \cdot \left\{ \frac{-5{,}04}{(0{,}42+E)^4} + \frac{2{,}096}{(0{,}42+E)^3} \right\}^2 \text{ [2])}$$

$$C^2_{\binom{2,1}{E,0}} = \frac{\pi^2 \cdot a_H^2 \cdot 4{,}62 \cdot 10^{-2} \cdot \psi^2_{l=0}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \frac{64}{(C^2+E)^6} \text{ [3])}$$

$$C^2_{\binom{2,1}{E,2}} = \frac{\pi^2 \cdot a_H^2 \cdot 4{,}62 \cdot 10^{-2} \cdot \psi^2_{l=2}(E)\, F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{72}{(C^2+E)^4} + \frac{1{,}56 \cdot 10^2}{(C^2+E)^3} - \frac{1{,}6 \cdot 10^2}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{3,0}{E,1}} = \frac{a_H^2 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot \psi^2_{l=1}(E)\, \pi^2 \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{18{,}12}{(C^2+E)^5} - \frac{4{,}094 \cdot 10^2}{(C^2+E)^4} + \frac{1{,}191 \cdot 10^2}{(C^2+E)^3} + \frac{1{,}783 \cdot 10^2}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{3,1}{E,0}} = \frac{\pi^2\, a_H^2 \cdot 2{,}422 \cdot 10^{-4} \cdot \psi^2_{l=0}(E)\, F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{1{,}1}{(C^2+E)^4} - \frac{3{,}228}{(C^2+E)^3} - \frac{2{,}32 \cdot 10^1}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{3,1}{E,2}} = \frac{\pi^2\, a_H^2 \cdot 2{,}422 \cdot 10^{-4} \cdot \psi^2_{l=2}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{2{,}166 \cdot 10^1}{(C^2+E)^4} + \frac{3{,}444 \cdot 10^2}{(C^2+E)^3} + \frac{1{,}888 \cdot 10^2}{(C^2+E)^2} + \frac{3{,}712 \cdot 10^2}{(C^2+E)} \right\}^2$$

---

[1]) A. Thoma, ZS. f. Phys. **94**, 627, 1935. — [2]) B. Trumpy, ebenda **61**, 54, 1930. — [3]) $C^2 = |E_d|$ ist die Energie des betreffenden diskreten Zustandes, von dem aus der Übergang nach dem Kontinuumszustand mit der Energie E erfolgt.

$$C^2_{\binom{3,2}{E,1}} = \frac{\pi^2 a_H^2 \cdot 3{,}875 \cdot 10^{-7} \cdot \psi^2_{l=1}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{7{,}463 \cdot 10^2}{(C^2+E)^6} + \frac{1{,}034 \cdot 10^3}{(C^2+E)^5} + \frac{5{,}72 \cdot 10^2}{(C^2+E)^4} + \frac{5{,}76 \cdot 10^2}{(C^2+E)^3} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{3,2}{E,3}} = \frac{\pi^2 a_H^2 \cdot 3{,}875 \cdot 10^{-7} \quad \psi^2_{l=3}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{1{,}091 \cdot 10^3}{(C^2+E)^6} - \frac{1{,}363 \cdot 10^5}{(C^2+E)^5} + \frac{2{,}324 \cdot 10^5}{(C^2+E)^4} - \frac{3{,}334 \cdot 10^4}{(C^2+E)^3} + \frac{7{,}373 \cdot 10^4}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

b) Natrium.

$$C^2_{\binom{3,0}{E,1}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=1}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{8{,}142 \cdot 10^1}{(C^2+E)^5} - \frac{4{,}220 \cdot 10^2}{(C^2+E)^4} - \frac{1{,}571 \cdot 10^2}{(C^2+E)^3} + \frac{3{,}661 \cdot 10^1}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{3,1}{E,0}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=0}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{0{,}243}{(C^2+E)^4} + \frac{8{,}743}{(C^2+E)^3} + \frac{4}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{3,1}{E,2}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=2}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{4{,}897 \cdot 10^1}{(C^2+E)^4} + \frac{2{,}535 \cdot 10^2}{(C^2+E)^3} + \frac{1{,}978 \cdot 10^1}{(C^2+E)^2} + \frac{6{,}4 \cdot 10^1}{(C^2+E)} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{3,2}{E,1}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=1}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{8{,}87}{(C^2+E)^5} + \frac{3{,}081 \cdot 10^2}{(C^2+E)^4} - \frac{3{,}625 \cdot 10^1}{(C^2+E)^3} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{3,2}{E,3}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=3}(E) \quad F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{2{,}808 \cdot 10^4}{(C^2+E)^5} - \frac{5{,}055 \cdot 10^3}{(C^2+E)^4} + \frac{4{,}433 \cdot 10^4}{(C^2+E)^3} + \frac{4{,}433 \cdot 10^2}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$C^2_{\substack{(4,\,0)\\(E,\,1)}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=1}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{\frac{1{,}99 \cdot 10^1}{(C^2+E)^5} - \frac{4{,}071 \cdot 10^2}{(C^2+E)^4} + \frac{1{,}158}{(C^2+E)^3} + \frac{8}{(C^2+E)} + \frac{1{,}732 \cdot 10^2}{(C^2+E)^2}\right\}^2$$

$$C^2_{\substack{(4,\,1)\\(E,\,0)}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=0}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{\frac{2{,}43}{(C^2+E)^5} - \frac{2{,}842 \cdot 10^1}{(C^2+E)^4} - \frac{7{,}753 \cdot 10^1}{(C^2+E)^3} - \frac{3{,}264 \cdot 10^1}{(C^2+E)^2}\right\}^2$$

$$C^2_{\substack{(4,\,1)\\(E,\,2)}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=2}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{-\frac{1{,}298 \cdot 10^3}{(C^2+E)^5} + \frac{2{,}652 \cdot 10^3}{(C^2+E)^4} + \frac{2{,}306 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} + \frac{6{,}549 \cdot 10^2}{(C^2+E)^2} + \frac{5{,}222 \cdot 10^2}{(C^2+E)}\right\}^2$$

$$C^2_{\substack{(4,\,2)\\(E,\,1)}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=1}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{-\frac{1{,}866 \cdot 10^2}{(C^2+E)^6} + \frac{2{,}885 \cdot 10^3}{(C^2+E)^5} + \frac{1{,}799 \cdot 10^3}{(C^2+E)^4} - \frac{4{,}8 \cdot 10^2}{(C^2+E)^3}\right\}^2$$

$$C^2_{\substack{(4,\,2)\\(E,\,3)}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=3}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{-\frac{5{,}487 \cdot 10^4}{(C^2+E)^7} - \frac{8{,}042 \cdot 10^5}{(C^2+E)^6} - \frac{1{,}438 \cdot 10^5}{(C^2+E)^5} + \frac{5{,}736 \cdot 10^5}{(C^2+E)^4}\right.$$

$$\left. + \frac{1{,}012 \cdot 10^5}{(C^2+E)^3} + \frac{1{,}843 \cdot 10^4}{(C^2+E)^2}\right\}^2$$

$$C^2_{\substack{(4,\,3)\\(E,\,2)}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=2}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{\frac{2{,}275 \cdot 10^1}{(C^2+E)^4} + \frac{2{,}855 \cdot 10^2}{(C^2+E)^3} - \frac{4{,}16 \cdot 10^2}{(C^2+E)^2}\right\}^2$$

$$C^2_{\substack{(4,\,3)\\(E,\,4)}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=4}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{\frac{1{,}423 \cdot 10^5}{(C^2+E)^6} - \frac{5{,}316 \cdot 10^6}{(C^2+E)^5} - \frac{4{,}612 \cdot 10^6}{(C^2+E)^4} + \frac{1{,}244 \cdot 10^6}{(C^2+E)^3} - \frac{2{,}224 \cdot 10^6}{(C^2+E)^2}\right\}^2$$

c) Kalium.

$$C^2_{\binom{4,0}{E,1}} = \frac{\pi_2 \cdot a^2 \cdot a_H^3 \cdot \psi^2_{l=1}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{ - \frac{1{,}939 \cdot 10^2}{(C^2+E)^5} - \frac{3{,}073 \cdot 10^3}{(C^2+E)^4} - \frac{1{,}061 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} + \frac{6{,}3 \cdot 10^1}{(C^2+E)^2} - \frac{0{,}5}{(C^2+E)} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{1{,}844 \cdot 10^1}.$$

$$C^2_{\binom{4,1}{E,0}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^3 \cdot \psi^2_{l=0}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{ \frac{8{,}6}{(C^2+E)^5} + \frac{1{,}73 \cdot 10^1}{(C^2+E)^4} + \frac{4{,}087 \cdot 10^1}{(C^2+E)^3} - \frac{1{,}98 \cdot 10^1}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{1{,}083 \cdot 10^2}.$$

$$C^2_{\binom{4,1}{E,2}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^3 \cdot \psi^2_{l=2}(E)\, F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{ - \frac{2{,}909 \cdot 10^4}{(C^2+E)^5} + \frac{1{,}711 \cdot 10^3}{(C^2+E)^4} - \frac{4{,}166 \cdot 10^2}{(C^2+E)^3} - \frac{1{,}487 \cdot 10^3}{(C^2+E)^2} + \frac{3{,}168 \cdot 10^2}{(C^2+E)} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{1{,}083 \cdot 10^3}.$$

$$C^2_{\binom{4,2}{E,1}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^3 \cdot \psi^2_{l=1}(E)\, F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{ - \frac{2{,}417 \cdot 10^1}{(C^2+E)^5} + \frac{2{,}726 \cdot 10^2}{(C^2+E)^4} + \frac{2{,}179 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} + \frac{2{,}880 \cdot 10^1}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{6{,}430 \cdot 10^2}.$$

$$C^2_{\binom{4,2}{E,3}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^3 \cdot \psi^2_{l=3}(E)\, F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{ \frac{1{,}996 \cdot 10^5}{(C^2+E)^5} - \frac{2{,}199 \cdot 10^5}{(C^2+E)^4} - \frac{5{,}050 \cdot 10^4}{(C^2+E)^3} - \frac{8{,}162 \cdot 10^4}{(C^2+E)^2} - \frac{1{,}728 \cdot 10^3}{(C^2+E)} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{6{,}430 \cdot 10^2}.$$

$C^2_{\binom{4,3}{E,2}}$ und $C^2_{\binom{4,3}{E,4}}$ wie bei Natrium. Es ist

$$a^2 = \frac{1}{4{,}3 \cdot 10^3}.$$

$$C^2_{\binom{5,0}{E,1}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=1}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ - \frac{2{,}925 \cdot 10^4}{(C^2+E)^6} - \frac{8{,}308 \cdot 10^3}{(C^2+E)^5} - \frac{5{,}154 \cdot 10^3}{(C^2+E)^4} + \frac{1{,}386 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} - \frac{3{,}529 \cdot 10^2}{(C^2+E)^2} + \frac{4{,}24}{(C^2+E)} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{1{,}157 \cdot 10^4}.$$

$$C^2_{\binom{5,1}{E,0}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=0}(E) F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ - \frac{2{,}759 \cdot 10^1}{(C^2+E)^6} + \frac{4{,}381 \cdot 10^2}{(C^2+E)^5} - \frac{1{,}621 \cdot 10^3}{(C^2+E)^4} - \frac{4{,}143 \cdot 10^2}{(C^2+E)^3} + \frac{1{,}82 \cdot 10^1}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{9{,}058 \cdot 10^4}.$$

$$C^2_{\binom{5,1}{E,2}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=2}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ - \frac{4{,}433 \cdot 10^4}{(C^2+E)^6} - \frac{2{,}629 \cdot 10^4}{(C^2+E)^5} + \frac{3{,}757 \cdot 10^4}{(C^2+E)^4} + \frac{1{,}049 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} + \frac{9{,}862 \cdot 10^3}{(C^2+E)^2} - \frac{2{,}91 \cdot 10^2}{(C^2+E)} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{9{,}058 \cdot 10^4}.$$

$$C^2_{\binom{5,2}{E,1}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=1}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{2{,}636 \cdot 10^2}{(C^2+E)^6} + \frac{5{,}593 \cdot 10^2}{(C^2+E)^5} + \frac{5{,}995 \cdot 10^2}{(C^2+E)^4} - \frac{1{,}792 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} - \frac{9{,}696 \cdot 10^2}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{3{,}025 \cdot 10^6}.$$

$$C^2_{\binom{5,2}{E,3}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=3}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{3{,}108 \cdot 10^4}{(C^2+E)^6} - \frac{3{,}511 \cdot 10^5}{(C^2+E)^5} + \frac{1{,}615 \cdot 10^5}{(C^2+E)^4} + \frac{2{,}294 \cdot 10^5}{(C^2+E)^3} - \frac{2{,}288 \cdot 10^5}{(C^2+E)^2} + \frac{5{,}817 \cdot 10^4}{(C^2+E)} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{3{,}025 \cdot 10^6}.$$

$$C^2_{\binom{5,3}{E,2}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^3 \cdot \psi^2_{l=2}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{ - \frac{5{,}89 \cdot 10^2}{(C^2+E)^6} - \frac{7{,}96 \cdot 10^3}{(C^2+E)^5} - \frac{1{,}265 \cdot 10^5}{(C^2+E)^4} + \frac{2{,}963 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} + \frac{1{,}536 \cdot 10^3}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{1{,}26 \cdot 10^{12}}.$$

$$C^2_{\binom{5,3}{E,4}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^3 \cdot \psi^2_{l=4}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{1{,}436 \cdot 10^5}{(C^2+E)^8} + \frac{2{,}443 \cdot 10^7}{(C^2+E)^7} - \frac{1{,}755 \cdot 10^8}{(C^2+E)^6} \right.$$

$$\left. - \frac{2{,}975 \cdot 10^9}{(C^2+E)^5} - \frac{6{,}155 \cdot 10^9}{(C^2+E)^4} + \frac{2{,}130 \cdot 10^9}{(C^2+E)^3} + \frac{6{,}182 \cdot 10^7}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{1{,}26 \cdot 10^{12}}.$$

$$C^2_{\binom{5,4}{E,3}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^3 \cdot \psi^2_{l=3}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{ \frac{2{,}242 \cdot 10^3}{(C^2+E)^7} + \frac{2{,}018 \cdot 10^6}{(C^2+E)^6} + \frac{3{,}421 \cdot 10^6}{(C^2+E)^5} + \frac{7{,}227 \cdot 10^6}{(C^2+E)^4} - \frac{5{,}312 \cdot 10^4}{(C^2+E)^3} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{9{,}45 \cdot 10^{12}}.$$

$$C^2_{\binom{5,4}{E,5}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^3 \cdot \psi^2_{l=5}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ - \frac{2{,}199 \cdot 10^5}{(C^2+E)^7} + \frac{2{,}744 \cdot 10^7}{(C^2+E)^6} + \frac{1{,}085 \cdot 10^8}{(C^2+E)^5} \right.$$

$$\left. + \frac{4{,}641 \cdot 10^9}{(C^2+E)^4} + \frac{3{,}603 \cdot 10^9}{(C^2+E)^3} - \frac{2{,}591 \cdot 10^8}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$a^2 = \frac{1}{9{,}45 \cdot 10^{12}}.$$

d) Rubidium.

$$C^2_{\binom{5,0}{E,1}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^3 \cdot \psi^2_{l=1}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ - \frac{1{,}254 \cdot 10^7}{(C^2+E)^7} - \frac{1{,}722 \cdot 10^6}{(C^2+E)^6} \right.$$

$$\left. - \frac{7{,}261 \cdot 10^4}{(C^2+E)^5} - \frac{1{,}080 \cdot 10^5}{(C^2+E)^4} - \frac{8{,}089 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} + \frac{1{,}301 \cdot 10^1}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{5,1}{E,0}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^3 \cdot \psi^2_{l=0}(E) \cdot F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2}$$

$$\cdot \left\{ \frac{1{,}011 \cdot 10^1}{(C^2+E)^6} - \frac{2{,}095 \cdot 10^2}{(C^2+E)^5} - \frac{1{,}435 \cdot 10^1}{(C^2+E)^4} - \frac{1{,}082 \cdot 10^2}{(C^2+E)^3} + \frac{0{,}444}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{5,1}{E,2}} = \frac{\pi^2 \cdot a^3 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=2}(E)\, F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{\frac{1{,}752 \cdot 10^5}{(C^2+E)^6} + \frac{1{,}331 \cdot 10^5}{(C^2+E)^5} - \frac{5{,}16 \cdot 10^4}{(C^2+E)^4} - \frac{5{,}086 \cdot 10^2}{(C^2+E)^3} + \frac{1{,}925 \cdot 10^3}{(C^2+E)^2} - \frac{7{,}104}{(C^2+E)}\right\}^2$$

$$C^2_{\binom{5,2}{E,1}} = \frac{\pi^2 a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=1}(E)\, F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{\frac{2{,}636 \cdot 10^2}{(C^2+E)^6} + \frac{5{,}993 \cdot 10^2}{(C^2+E)^5} + \frac{6{,}195 \cdot 10^2}{(C^2+E)^4} - \frac{1{,}834 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} - \frac{9{,}696 \cdot 10^{22}}{(C^2+E)^2}\right\}$$

$$C^2_{\binom{5,2}{E,3}} = \frac{\pi^2 a^3 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=3}(E)\, F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{\frac{4{,}203 \cdot 10^4}{(C^2+E)^6} - \frac{4{,}511 \cdot 10^5}{(C^2+E)^5} + \frac{1{,}915 \cdot 10^5}{(C^2+E)^4} + \frac{2{,}944 \cdot 10^5}{(C^2+E)^3} - \frac{2{,}486 \cdot 10^5}{(C^2+E)^2} + \frac{5{,}817 \cdot 10^4}{(C^2+E)}\right\}^2$$

$$C^2_{\binom{5,3}{E,2}}, \quad C^2_{\binom{5,3}{E,4}}, \quad C^2_{\binom{5,4}{E,3}}, \quad C^2_{\binom{5,4}{E,5}}$$

sind dieselben Werte wie bei Kalium.

$$C^2_{\binom{6,0}{E,1}} = \frac{\pi^2 a^3 a_H^2 \cdot \psi^2_{l=1}(E)\, F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{-\frac{2{,}415 \cdot 10^5}{(C^2+E)^7} + \frac{5{,}933 \cdot 10^5}{(C^2+E)^6} - \frac{2{,}462 \cdot 10^4}{(C^2+E)^5} + \frac{6{,}558 \cdot 10^3}{(C^2+E)^4} - \frac{8{,}629 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} + \frac{6{,}406 \cdot 10^3}{(C^2+E)^2} + \frac{3{,}2}{(C^2+E)}\right\}^2$$

$$C^2_{\binom{6,1}{E,0}} = \frac{\pi^2 a^3 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=0}(E)\, F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{-\frac{1{,}498 \cdot 10^4}{(C^2+E)^7} - \frac{9{,}54 \cdot 10^2}{(C^2+E)^6} + \frac{2{,}014 \cdot 10^3}{(C^2+E)^5} - \frac{1{,}288 \cdot 10^3}{(C^2+E)^4} + \frac{1{,}223 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} - \frac{4}{(C^2+E)^2}\right\}^2$$

$$C^2_{\binom{6,1}{E,2}} = \frac{\pi^2 a^3 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=2}(E)\, F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{-\frac{2{,}284 \cdot 10^5}{(C^2+E)^7} - \frac{3{,}559 \cdot 10^6}{(C^2+E)^6} - \frac{1{,}809 \cdot 10^6}{(C^2+E)^5} + \frac{6{,}111 \cdot 10^5}{(C^2+E)^4} + \frac{2{,}454 \cdot 10^4}{(C^2+E)^3} - \frac{2{,}166 \cdot 10^4}{(C^2+E)^2} + \frac{6{,}4 \cdot 10^1}{(C^2+E)^1}\right\}^2$$

$$C^2_{\binom{6,2}{E,1}} = \frac{\pi^2 a^3 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=1}(E)\, F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{-\frac{1{,}827 \cdot 10^4}{(C^2+E)^7} + \frac{8\,674 \cdot 10^4}{(C^2+E)^6} - \frac{6{,}040 \cdot 10^4}{(C^2+E)^5} - \frac{2{,}198 \cdot 10^4}{(C^2+E)^4} - \frac{5{,}329 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} + \frac{11}{(C^2+E)^2}\right\}^2$$

$$C^2_{\binom{6,2}{E,3}} = \frac{\pi^2 a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=3}(E) F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ - \frac{9{,}315 \cdot 10^5}{(C^2+E)^7} - \frac{3{,}625 \cdot 10^7}{(C^2+E)^6} \right.$$

$$\left. + \frac{6{,}858 \cdot 10^7}{(C^2+E)^5} - \frac{3{,}203 \cdot 10^7}{(C^2+E)^4} - \frac{4{,}850 \cdot 10^6}{(C^2+E)^3} + \frac{3{,}678 \cdot 10^5}{(C^2+E)^2} - \frac{6{,}72 \cdot 10^2}{(C^2+E)} \right\}^2$$

e) Cäsium.

$$C^2_{\binom{6,0}{E,1}} = \frac{\pi^2 a^2 a_H^2 \cdot \psi^2_{l=1}(E) F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{4{,}193 \cdot 10^7}{(C^2+E)^8} + \frac{1{,}457 \cdot 10^7}{(C^2+E)^7} - \frac{1{,}789 \cdot 10^7}{(C^2+E)^6} \right.$$

$$\left. + \frac{1{,}196 \cdot 10^6}{(C^2+E)^5} - \frac{1{,}372 \cdot 10^5}{(C^2+E)^4} + \frac{9{,}755 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} - \frac{64}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{6,1}{E,0}} = \frac{\pi^2 a^2 a_H^2 \cdot \psi^2_{l=0}(E) F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ - \frac{1{,}43 \cdot 10^5}{(C^2+E)^7} - \frac{6{,}385 \cdot 10^3}{(C^2+E)^6} \right.$$

$$\left. + \frac{8{,}604 \cdot 10^3}{(C^2+E)^5} - \frac{3{,}219 \cdot 10^3}{(C^2+E)^4} + \frac{1{,}025 \cdot 10^2}{(C^2+E)^3} - \frac{0{,}16}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{6,1}{E,2}} = \frac{\pi^2 a^2 a_H^2 \cdot \psi^2_{l=2}(E) F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ - \frac{7{,}288 \cdot 10^6}{(C^2+E)^7} - \frac{3{,}863 \cdot 10^7}{(C^2+E)^6} \right.$$

$$\left. - \frac{4{,}088 \cdot 10^6}{(C^2+E)^5} + \frac{2{,}026 \cdot 10^6}{(C^2+E)^4} + \frac{4{,}569 \cdot 10^4}{(C^2+E)^3} - \frac{4{,}883 \cdot 10^2}{(C^2+E)^2} + \frac{2{,}56}{(C^2+E)} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{6,2}{E,1}} = \frac{\pi^2 a^2 a_H^2 \psi^2_{l=1}(E) F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{6{,}90 \cdot 10^5}{(C^2+E)^7} + \frac{9{,}099 \cdot 10^5}{(C^2+E)^6} - \frac{5{,}273 \cdot 10^4}{(C^2+E)^5} \right.$$

$$\left. + \frac{2{,}092 \cdot 10^4}{(C^2+E)^4} - \frac{2{,}254 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} + \frac{16}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{6,2}{E,3}} = \frac{\pi^2 a^2 \cdot a_H^2 \cdot \psi^2_{l=3}(E) F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{4{,}171 \cdot 10^5}{(C^2+E)^7} + \frac{4{,}594 \cdot 10^8}{(C^2+E)^6} + \frac{7{,}836 \cdot 10^7}{(C^2+E)^5} \right.$$

$$\left. - \frac{3{,}076 \cdot 10^7}{(C^2+E)^4} + \frac{6{,}597 \cdot 10^6}{(C^2+E)^3} - \frac{2{,}302 \cdot 10^5}{(C^2+E)^2} - \frac{9{,}6 \cdot 10^2}{(C^2+E)} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{7,0}{E,1}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^2 \psi^2_{l=1}(E) F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{3{,}737 \cdot 10^7}{(C^2+E)^9} - \frac{4{,}074 \cdot 10^7}{(C^2+E)^8} + \frac{1{,}45 \cdot 10^6}{(C^2+E)^7} \right.$$

$$\left. + \frac{1{,}775 \cdot 10^7}{(C^2+E)^6} - \frac{5{,}827 \cdot 10^6}{(C^2+E)^5} + \frac{3{,}966 \cdot 10^5}{(C^2+E)^4} - \frac{6{,}906 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} + \frac{22{,}6}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{7,1}{E,0}} = \frac{\pi^2 a^2 \cdot a_H^3 \cdot \psi^2_{l=0}(E) F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ -\frac{5{,}297 \cdot 10^3}{(C^2+E)^8} + \frac{1{,}181 \cdot 10^5}{(C^2+E)^7} \right.$$
$$\left. + \frac{1{,}547 \cdot 10^4}{(C^2+E)^6} + \frac{1{,}906 \cdot 10^4}{(C^2+E)^5} + \frac{1{,}165 \cdot 10^4}{(C^2+E)^4} - \frac{5{,}015 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} + \frac{1{,}08 \cdot 10^2}{(C^2+E)^2} \right\}^2$$

$$C^2_{\binom{7,1}{E,2}} = \frac{\pi^2 \cdot a^2 \cdot a_H^3 \cdot \psi^2_{l=2}(E) F_1^2(C,E)}{\left(1 - e^{-\frac{\pi B}{\sqrt{E}}}\right)^2} \cdot \left\{ \frac{2{,}551 \cdot 10^4}{(C^2+E)^8} + \frac{3{,}567 \cdot 10^5}{(C^2+E)^7} - \frac{1{,}456 \cdot 10^4}{(C^2+E)^6} \right.$$
$$\left. - \frac{5{,}328 \cdot 10^3}{(C^2+E)^5} + \frac{3{,}246 \cdot 10^4}{(C^2+E)^4} - \frac{3{,}143 \cdot 10^3}{(C^2+E)^3} + \frac{1{,}075 \cdot 10^3}{(C^2+E)^2} - \frac{47{,}3}{(C^2+E)} \right\}^2$$

§ 4. Abschätzung des Fehlers, der sich bei Auswertung der Matrixelemente infolge Verwendung der Approximationsfunktionen an Stelle der Eigenfunktionen ergibt.

Zur Abschätzung des Fehlers, der dadurch entsteht, daß die Approximationsfunktionen an Stelle der berechneten diskreten Eigenfunktionen benutzt werden, wird die Lithiumeigenfunktion R_{3_0} mit der Approximationsfunktion $f_{R_{3_0}}$ verglichen. D. h. es werden die von den Kurven und der ϱ-Achse eingeschlossenen Flächeninhalte ihrer Größe nach verglichen. Die Flächeninhalte seien mit $J_{R_{3_0}}$ und $J_{f R_{3_0}}$ bezeichnet. Die Fig. 1 zeigt die beiden Kurven.

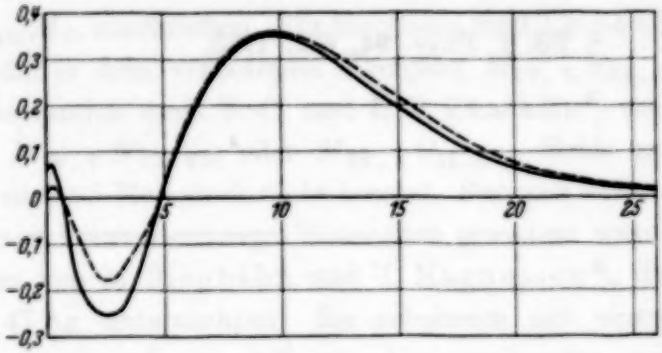


Fig. 1.

Es ist

$$\left| J_{R_{3_0}} - J_{f R_{3_0}} \right| = 4{,}72.$$

Dividiert man diesen Wert durch $|J_{R_{3_0}}|$, so ist F der Fehler in Prozent.

$$F = \frac{\left| J_{R_{3_0}} - J_{f R_{3_0}} \right|}{\left| J_{R_{3_0}} \right|} = \frac{4{,}72}{55{,}49}$$

$$F = 8{,}5\ \%.$$

Damit ist gezeigt, daß man die Approximationsfunktionen benutzen darf, um die Matrixelemente zu berechnen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. F. Reiche sowie Herrn Dr. A. W. Maue, München, denen ich die Anregung und weitgehende Förderung dieser Arbeiten[1]) verdanke, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zusatz.

Berichtigung zu meiner Arbeit „Über die kontinuierliche Absorption bei den Alkalien" (ZS. f. Phys. **94**, 621, 1935). Beim Lesen der Korrekturen sind folgende Fehler unterlaufen:

1. S. 629 oben: Die charakteristische Gleichung heißt:

$$\Delta^2 R_{u-1} = \xi_u + \frac{1}{12}\left[\Delta^2 \xi_{u-2} + \Delta^3 \xi_{u-4} + \frac{19}{20}\Delta^4 \xi_{u-4}\right].$$

2. S. 633: In dem Ausdruck für C muß es ϱ^l *im*, statt $\varrho^{l'}$ *vor* dem Integral heißen.

3. S. 634: Hier fehlen in der Schlußformel des Abschnitts 5 die Normierungsfaktoren.

Herrn Prof. Dr. F. Reiche, Prag, der mich auf diese Fehler aufmerksam gemacht hat, bin ich zu Dank verpflichtet.

---

[1]) ZS. f. Phys. **94**, 621, 1935.

Die Linien der *M*-Reihe von Niob bis Silber[1]).

Von **H. Kiessig** in Stuttgart.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1935.)

Es werden mit einem Plangitterspektrometer die *M*-Linien von 41 Nb bis 47 Ag mit Ausnahme des seltenen 43 Ma gemessen, die im Gebiet von 20 bis 80 Å liegen. Photometerkurven zeigen das qualitative Intensitätsverhältnis und das Aussehen der Linien. Es werden die Halbwertsbreiten der stärksten *M*-Linien gemessen.

Die *M*-Linien der Elemente 41 Nb bis 47 Ag liegen im ultraweichen Spektralgebiet und lassen sich nur mit Gitterspektrographen untersuchen. Die ersten vereinzelten Messungen von *M*-Linien in diesem Gebiet wurden von Thibaud[2]) und Cork[3]) gemacht. Die erste systematische Untersuchung von ultraweichen *M*-Linien stammt von Prins und Takens[4]). Sie finden, daß bei den Elementen 40 Zr bis 51 Sb nur jeweils eine intensive *M*-Linie auftritt mit dem Übergang $M_{IV,\,V}\,N_{II,\,III}$, die sie $M\zeta$ nannten. Bei einigen Elementen fanden sie zwei schwache Linien, die sie Übergängen innerhalb der *M*-Schale, $M_{II}\,M_{IV}$ und $M_{III}\,M_{V}$, zuschrieben. Für Molybdän fand Thibaud noch eine weitere Linie, die er dem verbotenen Übergang $M_{IV,\,V}\,N_{IV,\,V}$ zuordnete. Diese Mo-Linie fanden auch F. C. und L. P. Chalklin[5]) und vermuten die Übergänge $M_{IV,\,V}\,N_{VI,\,VII}$ oder $M_{IV,\,V}\,O_{II,\,III}$. Beide genannten Ausgangsniveaus sind bei Mo jedoch nicht besetzt. Für eine weitere Mo-Linie geben die letzteren keine Deutung. Wesentlich erweitert wurde die Kenntnis der *M*-Linien von M. Siegbahn und T. Magnusson[6]), die die Elemente 35 Br bis 47 Ag untersuchten. Sie arbeiteten mit einem Konkavgitterspektrometer, während die früheren Untersuchungen mit Plangitter gemacht sind. Die Zahl der von ihnen bei einem Element festgestellten Linien ist bedeutend größer. Bei den meisten untersuchten Elementen fanden sie neue Diagrammlinien mit dem Übergang $M_{III}\,N_{I}$ und $M_{II}\,N_{I}$. Außer diesen treten etwas kürzerwellig als $M\zeta$ zwei Linien auf, die sie als Übergänge von den unbestimmt gelassenen Niveaus Y_{I} und Y_{II}

[1]) Die vorliegenden Messungen wurden bereits vor 2 Jahren ausgeführt. Eine Veröffentlichung ist aus äußeren Gründen unterblieben. Neu hinzugekommen sind nur die Aufnahmen der Karbide von Niob und Molybdän. — [2]) J. Thibaud, Phys. ZS. **29**, 9, 241, 1928. — [3]) J. M. Cork, Phys. Rev. **36**, 665, 1930. — [4]) J. A. Prins u. A. J. Takens, ZS. f. Phys. **75**, 741, 1932; **77**, 795, 1932. — [5]) F. C. u. L. P. Chalklin, Phil. Mag. **16**, 363, 1933. — [6]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **88**, 559, 1934.

nach $M_{IV, V}$ darstellen. Hierunter fallen die beiden früher von Chalklin gefundenen Mo-Linien.

Sowohl Prins und Takens als auch Siegbahn und Magnusson vermißten das Auftreten der $M\gamma$-Linie mit dem Übergang $M_{III}N_V$, die bei den höheratomigen Elementen nach $M\alpha$ und $M\beta$ die nächst starke Linie ist. Die Linien $M\alpha$ ($M_V N_{VI, VII}$) und $M\beta$ ($M_{IV}N_{VI}$) sind bei den hier untersuchten Elementen nicht mehr zu erwarten, da das Niveau $N_{VI, VII}$ von 57 La ab nicht mehr mit Elektronen belegt ist. Es wäre daher zu vermuten, daß die $M\gamma$-Linie, die bis 39 Y vorhanden sein sollte, bei den niedrigen Elementen eine wichtige Rolle spielt. Sie ist bis jetzt jedoch nur bis zu 58 Ce herab beobachtet.

Sämtliche früheren Gittermessungen der M-Linien sind in der erwähnten Arbeit von Siegbahn und Magnusson zusammengestellt, so daß es sich hier erübrigt, nochmals näher darauf einzugehen. Die wichtigsten Messungen werden bei den von uns untersuchten Elementen in den folgenden Tabellen mit angeführt.

Im Gebiet der ultraweichen Röntgenstrahlen ist die Erforschung der Emissionsreihen ganz wesentlich verwickelter als im übrigen Röntgengebiet, da viele neue Faktoren hinzukommen, die bisher keine Rolle gespielt hatten. Es hatte bisher genügt, die Wellenlängen der Linien und das ungefähre Intensitätsverhältnis innerhalb einer Emissionsreihe anzugeben, das in weiten Grenzen konstant blieb. In dem hier untersuchten Gebiet der M-Reihe kann sich die Intensität einer Linie von einem Element zum nächsten stark ändern. Von großer Wichtigkeit ist die Breite der Linien, die wie die vorliegende Untersuchung zeigt, sich ebenfalls rasch von Element zu Element ändern kann. Schließlich kommt noch die Linienform hinzu, da unsymmetrische Linien häufig sind. Besonders mannigfaltig wird das Auftreten der ultraweichen Röntgenlinien durch die Abhängigkeit von der chemischen Bindung. Für die Kohlenstoff-K-Linie ist ein starker Bindungseinfluß nachgewiesen[1]). Daß er auch für die M-Linien vorhanden ist, zeigen Siegbahn und Magnusson in der erwähnten Arbeit an Zr und ZrO, deren Spektren deutlich verschieden sind.

Um diesen veränderten Verhältnissen Rechnung zu tragen, habe ich außer der Lage der Linien auch soweit dies möglich war, die Halbwertsbreiten gemessen. Mit einem Registrierphotometer aufgenommene Photometerkurven geben ein qualitatives Bild der Intensitätsverhältnisse der M-Linien.

---

[1]) Siehe z. B. H. Broili, R. Glocker u. H. Kiessig, ZS. f. Phys. **87**, 425, 1934.

Überblick über die beobachteten M-Linien.

Die Aufnahmen der M-Linien sind ohne Änderung der Anordnung mit dem gleichen Plangitterspektrometer gemacht worden wie die früheren Untersuchungen über die Kohlenstoff-K-Linie[1]). Zwei Aufnahmen (Fig. 1

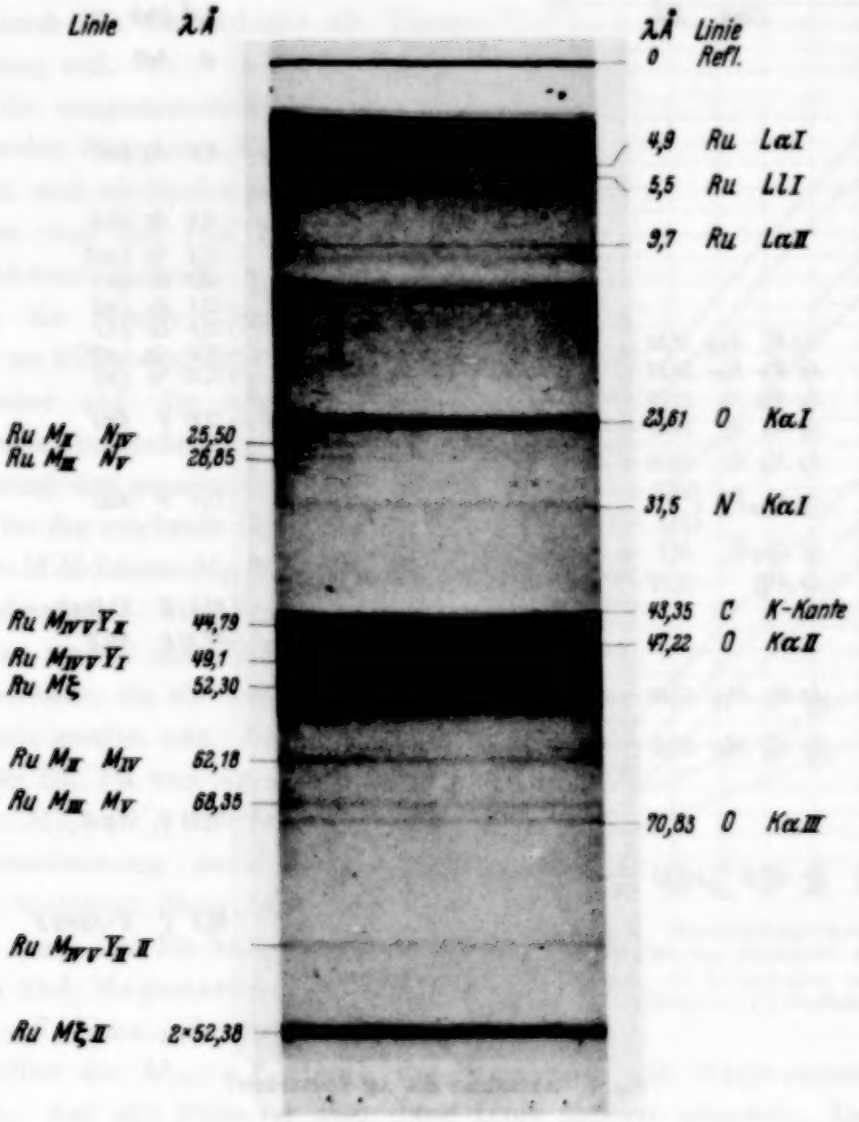


Fig. 1. Aufnahme des Ru-Spektrums.

und 2) mit Ru- und Ag-Antikathode zeigen das Aussehen der Spektren. Die schwächsten Linien werden in der Reproduktion nicht zu erkennen sein. Die $M\zeta$-Linien sind bei Ru und Ag in zwei Ordnungen zu erkennen; bei Ru ist die erste Ordnung stark überstrahlt. Ru zeigt eine kräftige $M_{IV,\ V}\,Y_{II}$-

[1]) M. Renninger, ZS. f. Phys. **78**, 510, 1932.

Linie, während bei Ag diese Linie schwach ist und in der Reproduktion kaum zu erkennen sein wird. Die Linie $M_{IV,\,V}Y_I$ ist auch bei Ru schon sehr schwach. Bei Silber werden die beiden Linien $M_{II}M_{IV}$ und $M_{III}M_V$ deutlich zu sehen sein und auch die $M\gamma$-Linie und die Linie $M_{II}N_{IV}$ werden

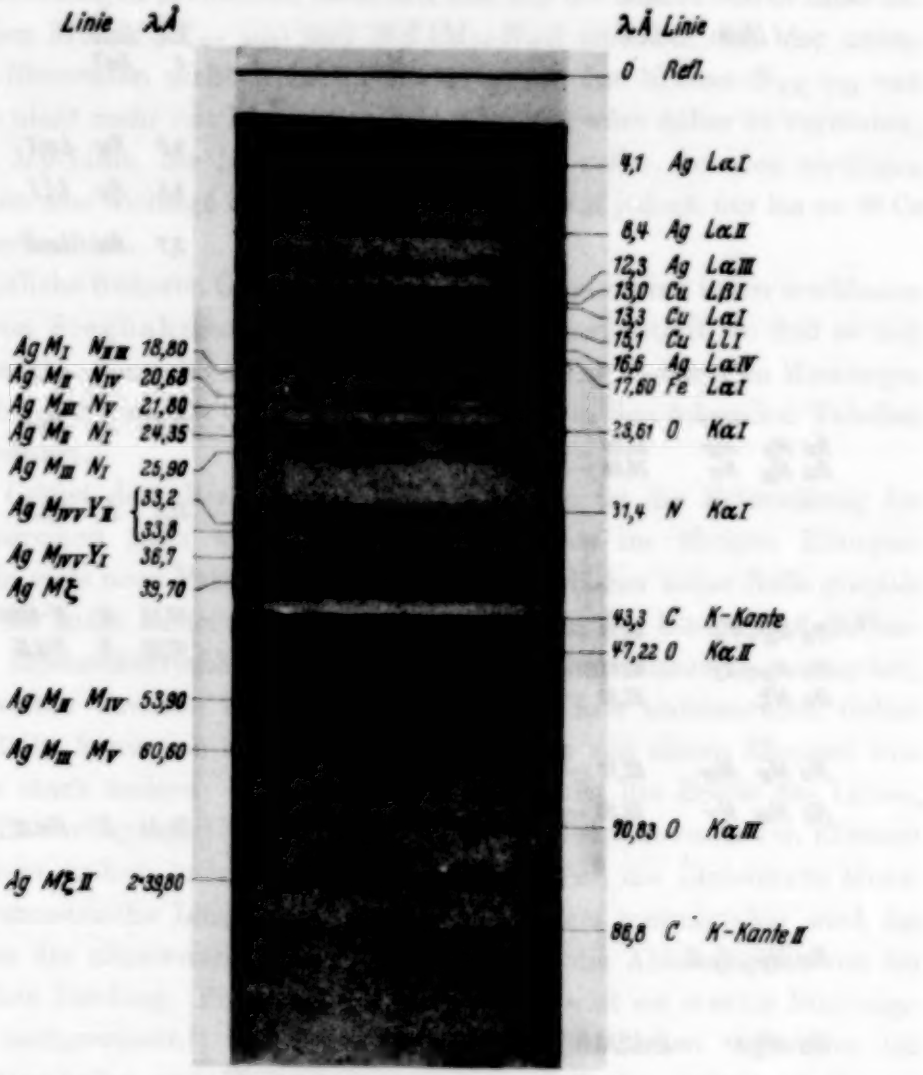


Fig. 2. Aufnahme des Ag-Spektrums.

zu erkennen sein. Bei Ru sind die genannten Linien schwächer, im Original aber noch deutlich sichtbar.

Die kürzerwelligen L-Linien von Ru und Ag sind in mehreren Ordnungen vorhanden. Als Verunreinigungslinie findet sich vor allem die OK-Linie in mehreren Ordnungen vor. Auf diese Linie mit dem Wert 23,61 Å von Siegbahn und Magnusson[1]) ist die Ausmessung der Wellen-

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **87**, 291, 1934.

längen bezogen worden. Die NK-Linie tritt auf den meisten Spektren auf, aber nur sehr schwach. Kohlenstoff zeigt sich nur durch das Auftreten der Absorptions-K-Kante. Bei der Silberaufnahme ist diese Kante besonders deutlich (siehe Fig. 2). Ein wenig zeigt sich bei dieser Aufnahme auch die NK-Kante. Bei der Silberaufnahme tritt auch die Cu$L\alpha$-Linie als Verunreinigung auf.

Alle ausgemessenen M-Linien sind im Moseley-Diagramm, Fig. 3, zusammengestellt und als Kreise eingetragen. Die Kreuze sind die von Siegbahn und Magnusson gefundenen Werte. Diese haben die Moseley-Geraden noch bis herab zu 35 Br verfolgt. Wir wollen uns hier aber auf die angeführten sechs Elemente beschränken. Die Übereinstimmung der gemessenen Werte ist vor allem bei der stärksten Linie $M\zeta$ und den beiden MM-Linien $M_{II}M_{IV}$ und $M_{III}M_{V}$ besonders gut. Siegbahn und Magnusson haben die Pd $M\zeta$-Linie nicht ausgemessen, da sie durch die Kohlenstofflinie gestört war. Bei den breiteren und bei Rh, Pd und Ag sehr schwachen Linien $M_{IV,\ v}Y_{II}$ und $M_{IV,\ v}Y_{I}$ ist die Übereinstimmung auch noch befriedigend, trotzdem diese Linien zum Teil diffus sind. Bei Rh haben weder Siegbahn und Magnusson noch wir eine $M_{IV,\ v}Y_{I}$-Linie gefunden. Wir fanden bei Silber die $M_{IV,\ v}Y_{II}$-Linie, die Siegbahn und Magnusson nicht haben. Auf alle Fälle ist aber diese Linie äußerst schwach. Das Auftreten der Linie $M_{III}N_{I}$ und $M_{II}N_{I}$ konnten wir ebenfalls bestätigen[1]). Die gemeinsam gefundenen Werte stimmen auch hier gut überein. Bisher noch nicht gefunden waren die beiden Moseley-Geraden der Linien $M\gamma = M_{III}N_{V}$ und $M_{II}N_{IV}$. Auf unseren Aufnahmen sind diese Linien sogar deutlicher als $M_{III}N_{I}$ und $M_{II}N_{I}$. Bei Silber und Palladium haben wir,

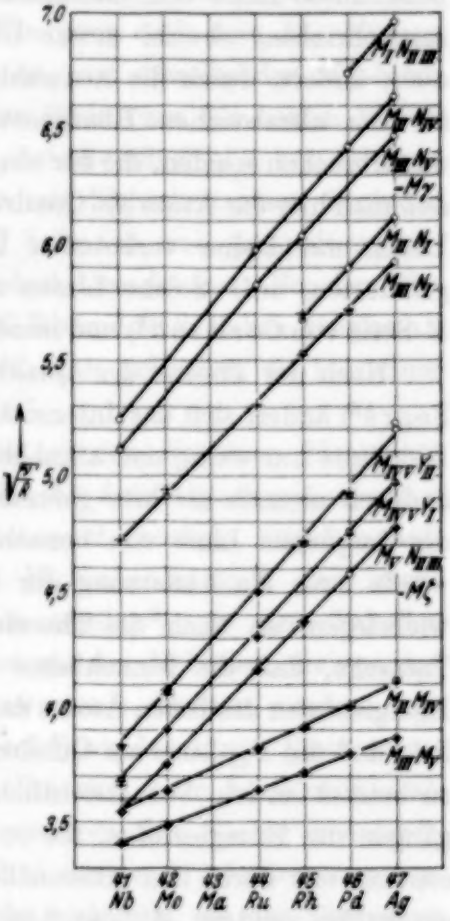


Fig. 3. Moseleydiagramme für die M-Reihe der Elemente 41 Nb bis 47 Ag. (+ Siegbahn und Magnusson, ○ Verfasser.)

[1]) Bei Siegbahn u. Magnusson muß es offenbar in der Tabelle 16 für 44 Ru an Stelle des mit Fragezeichen versehenen Übergangs $M_{II}N_{I}$, $M_{III}N_{I}$ heißen.

wenn auch nur sehr schwach, die Linie $M_{\mathrm{I}}N_{\mathrm{II,\,III}}$ gefunden, die bisher bei den ultraweichen M-Linien ebenfalls noch nicht bekannt war.

Die Linien $M_{\mathrm{IV,\,V}}Y_{\mathrm{I}}$ und $M_{\mathrm{IV,\,V}}Y_{\mathrm{II}}$ lassen sich nicht als erlaubte Übergänge bekannter Niveaus darstellen. Thibaud hat die hier mit Y_{II} bezeichnete Linie dem zahlenmäßig stimmenden Übergang $M_{\mathrm{IV,\,V}}N_{\mathrm{IV,\,V}}$ zugeschrieben, obwohl dieser Übergang, da sich die Nebenquantenzahl nicht ändert, durch die Auswahlregeln verboten ist. Nun wäre es jedoch für die ultraweichen Röntgenstrahlen möglich, daß die Auswahlregeln durchbrochen werden, die für ein als Dipol schwingendes Atom gelten, und daß man hier das Atom als Quadrupol betrachten muß. Es treten dann neue Linien mit bisher verbotenen Übergängen, ähnlich den von Thibaud genannten, auf. Solche Linien sind mit sehr geringer Intensität in der K-Serie von Carlsson[1]) und neuerdings von Wilhelmy[2]) gefunden worden.

Nach der Theorie der Quadrupollinien in der vorliegenden Form von Segrè[3]) ändert sich das Intensitätsverhältnis einer Quadrupollinie zu einer Dipollinie nur wenig und allmählich von Element zu Element und es kann dadurch niemals die hier gefundene fast sprunghafte Intensitätsänderung der fraglichen Linie von benachbarten Elementen erklärt werden. Dies würde zwar die Auffassung der Y_{II}-Linie als Quadrupollinie nicht direkt widerlegen, da auch die Theorie wohl der Erweiterung bedarf, aber die Tatsache, daß die benachbarte Y_{I}-Linie sich nicht durch irgendwelche Energiestufen des freien Atoms darstellen läßt, macht es sehr unwahrscheinlich, daß die Y_{II}-Linie als Quadrupollinie mit dem Übergang $M_{\mathrm{IV,\,V}}N_{\mathrm{IV,\,V}}$ zu betrachten ist. Voraussichtlich handelt es sich bei den fraglichen Übergängen um Energiestufen, die im freien Atom noch nicht enthalten sind, sondern erst durch den gittermäßigen Aufbau der Atome im festen Körper geschaffen werden. Mit der Anschauung, daß die Linien von Übergängen aus äußeren Bindungsniveaus herrühren, stimmt überein, daß diese beiden Linien vor allem von der chemischen Bindung beeinflußt werden. Bei der Untersuchung von Siegbahn und Magnusson von Zr und ZrO sind es diese beiden Linien, die im Aussehen verschieden sind. Wir fanden, daß bei Mo- und Nb-Carbid $M_{\mathrm{IV,\,V}}Y_{\mathrm{II}}$ eine etwas andere Wellenlänge hat als bei den reinen Metallen (siehe die nachfolgenden Tabellen).

Die $M\zeta$-Linie wird von Prins und Takens und Siegbahn und Magnusson den Übergängen $M_{\mathrm{IV,\,V}}N_{\mathrm{II,\,III}}$ zugeschrieben. Wenn beide M-Niveaus mit merklicher Intensität vorhanden wären, so müßte bei der hier

[1]) E. Carlsson, ZS. f. Phys. **80**, 604, 1933; **84**, 119, 1933; **87**, 283, 1934; E. Ingelstam u. B. B. Ray, ebenda **88**, 218, 1934. — [2]) E. Wilhelmy, Phys. Rev. **46**, 130, 1934. — [3]) E. Segrè, Rend. Lincei **14**, 501, 1931.

vorhandenen Auflösung der Spektrallinien eine Aufspaltung der $M\zeta$-Linie beobachtet werden, da unter Benutzung der Siegbahnschen Niveauwerte der Unterschied von M_{IV} und M_V ausreichen sollte (siehe die nachfolgenden Tabellen). Ich habe bei den $M\zeta$-Linien jedoch keine Komponenten entdecken können, sondern bei der Photometrierung symmetrische Linien gefunden und schließe daraus, daß der Übergang nach dem M_{IV}-Niveau nicht in beobachtbarem Maße vorhanden ist, und schreibe der $M\zeta$-Linie nur die Übergänge $M_V N_{II, III}$ zu. Für das Endniveau der beiden Linien von den unbekannten Niveaus Y_{II} und Y_I behalte ich $M_{IV, V}$ bei, da diese Linien breit und schwach sind und nicht mit Sicherheit einen Begleiter erkennen lassen würden. Nur bei Pd $M\zeta$ habe ich eine Aufspaltung gefunden, die voraussichtlich jedoch eine andere Ursache hat. Bei den Elementen mit niederer Atomnummer 35 Br, 37 Rb und 38 Sr haben Siegbahn und Magnusson eine Aufspaltung der $M\zeta$-Linie gefunden, die hier einer Beteiligung des M_{IV}-Niveaus entspricht.

Ergebnisse. Es folgen die Ergebnisse bei den einzelnen Elementen mit den Tabellen und Photometerkurven, die mit dem Registrierphotometer des Physikalischen Instituts der Technischen Hochschule München aufgenommen wurden[1]). Kürzlich ist von H. Kulenkampff eine kurze Beschreibung dieses Photometers gegeben worden[2]). In den Tabellen folgen auch die berechneten Wellenlängenwerte der M-Linien, die aus den bisher bekannten Siegbahnschen Niveauwerten[3]) erhalten wurden.

41 Nb, *Niob.* Das M-Spektrum von Niob[4]) wurde auf vier Platten ausgemessen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 1. Bei zwei Aufnahmen wurde als Antikathode das reine Metall, bei zwei weiteren das Karbid benutzt[5]). Die Linie mit dem Übergang $M_{II} M_{IV}$ fällt hier mit der $M\zeta$-Linie zusammen. Die Moseley-Gerade der $M\zeta$-Linie schneidet sich hier, wie das Diagramm Fig. 3 zeigt, mit der Geraden der $M_{II} M_{IV}$-Linien. Die Nb-$M_{II} M_{IV}$-Linie gelangt hierdurch nicht zur Beobachtung. Andererseits wird wegen der geringen Intensität dieser Linie die $M\zeta$-Linie nicht beeinflußt. Dagegen fällt die OK III-Linie $3 \cdot 23{,}61 = 70{,}83$ Å sehr in die Nähe der Nb-$M\zeta$-Linie, $\lambda = 72{,}20$ Å. Auf der Photometerkurve, siehe Fig. 4)[6]), zeigt sich

---

[1]) Herrn Prof. H. Kulenkampff danke ich vielmals für die Erlaubnis zur Benutzung des Registrierphotometers. — [2]) H. Kulenkampff, Phys. ZS. **36**, 56, 1935. — [3]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. 2. Aufl. — [4]) Herrn Prof. G. v. Hevesy danke ich vielmals für die Überlassung eines spektroskopisch reinen Stückchens Niob. — [5]) Der Osram-Studiengesellschaft danke ich bestens für die Überlassung des Niob-Karbides. — [6]) Bei dieser und allen folgenden Registrierkurven ist das Original 1 : 35,0 übersetzt. In der Reproduktion ist das Übersetzungsverhältnis 1;23,5.

Tabelle 1. 41 Nb.

	Nb I	Nb II	Nb-Carbid I	Nb-Carbid II	Gemessen			Berechnet	Siegbahn und Magnusson
	λ	λ	λ	λ	λ Mittel	v/R	$\sqrt{v/R}$	λ	λ
$M_{I}\,N_{II,\,III}$ . . .								28,3	
$M_{II}\,N_{IV}$			32,8	33,2	33,0	27,60	5,25	32,8	32,7 ?
$M_{III}\,N_{V} = M\gamma$.			34,9	34,8	34,85	26,18	5,12	34,2	
$M_{II}\,N_{I}$								38,3	
$M_{III}\,N_{I}$								40,3	40,7
$M_{IV,\,V}\,Y_{II}$ . . .	62,15	62,20			62,18	14,68	3,83		61,76
$M_{IV,\,V}\,Y_{II}$ . . .			62,0	61,96	61,98	14,71	3,84		
$M_{IV,\,V}\,Y_{I}$ . . .		66,70			66,70	13,68	3,70		67,17
			67,1	67,0	67,05	13,61	3,69		67,81
$M_{IV}\,N_{II,\,III}$ . . .								70,7	
$M_{V}\,N_{II,\,III} = M\zeta$	72,20	72,15	72,24	72,20	72,20	12,62	3,55	71,8	72,13
$M_{II}\,M_{IV}$								71,8	
$M_{III}\,M_{V}$		78,40	78,5	78,46	78,45	11,62	3,41	77,9	78,21
unbekannt . . .			58,1		58,1	15,68	3,96		58,2 ?

deshalb ein Buckel auf dem kurzwelligen Abfall der Linie. Auf der Aufnahme erscheint die $O\,K$ III-Linie noch deutlich von der $M\zeta$-Linie getrennt. In die $M\zeta$-Linie ist hier und in den folgenden Registrierkurven die Lage der

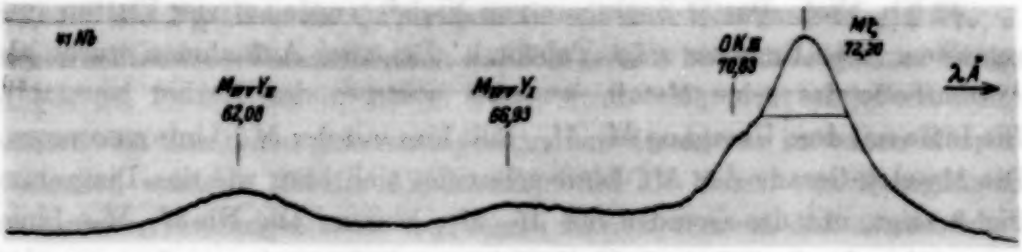


Fig. 4. Photometerkurve 41 Nb : $M\zeta$-Linie.

Halbwertsbreiten mit einem Strich eingezeichnet. Man sieht, daß die Messung der Halbwertsbreite der $M\zeta$-Linie noch nicht von $O\,K$ III beeinflußt wird. Die Photometerkurve läßt die beiden Linien $M_{IV,\,V}\,Y_{II}$ und $M_{IV,\,V}\,Y_{I}$ gut erkennen. Die beiden Linien $M_{II}N_{IV}$ und $M_{III}N_{V} = M\gamma$ sind wegen ihrer geringen Intensität nur auf den beiden sehr gut belichteten Niob-Karbid-Aufnahmen vorhanden.

Siegbahn und Magnusson haben bei Niob mehrere fragliche Linien gefunden. Die eine Linie bei $\lambda = 32{,}7$ Å wird die ebenfalls hier gefundene $M_{II}N_{IV}$-Linie $\lambda = 32{,}8$ Å sein. Eine weitere Linie bei 58,2 Å stimmt überein

mit einer hier gefundenen Stelle bei 58,1 Å, die aber mehr einer umgekehrt verlaufenden Absorptionskante ähnlich ist als einer Linie. Von den fraglichen Linien bei 27,42, 50,06 und 64,1 Å habe ich nichts gefunden.

Die Wellenlängenwerte der $M_{IV, v}Y_{II}$- und $M_{IV, v}Y_{I}$-Linien sind beim Karbid etwas anders als beim reinen Metall.

42 Mo, *Molybdän*. Von den Aufnahmen des *M*-Spektrums von Mo[1]) wurden vier Platten ausgemessen. Bei drei Platten war Mo-Blech, bei der vierten Mo-Karbid auf der Antikathode. Die beiden Linien $M_{II}N_{IV}$ und $M_{III}N_{V} = M\gamma$ wurden nicht gefunden. Das Auffinden der $M\gamma$-Linie, die bei $\lambda = 31{,}65$ Å zu erwarten ist, ist erschwert durch die Nachbarschaft der NK-Linie, die bei unserer Aufnahme als Fremdlinie auftritt. In-

Tabelle 2. 42 Mo.

	Mo I	Mo III	Mo IV	Mo-Carbid I	Gemessen			Berechnet	Siegbahn u. Magnusson	Chalklin	Cork	Thlbaud
					λ Mittel	v/R	$\sqrt{v/R}$					
	λ	λ	λ	λ				λ	λ	λ	λ	λ
$M_I N_{II, III}$								26,3				
$M_{II} N_{IV}$								30,3				
$M_{III} N_V = M\gamma$								31,65				
$M_{II} N_I$								35,9				
$M_{III} N_I$	37,60			37,60	37,60	24,23	4,92	37,8	37,3			
$M_{IV, v} Y_{II}$	54,94	54,90	54,90	55,40	54,91	16,61	4,08		54,76	54,7		54,9
$M_{IV, v} Y_{II}$				55,40	[55,40]	[16,45]	[4,06]		55,3			
$M_{IV, v} Y_I$	60,00	59,94	(59,60)	59,94	59,96	15,31	3,91		59,8	59,6		
$M_{IV} N_{II, III}$								63,3				
$M_V N_{II, III} = M\zeta$	64,40	64,35	64,30	64,35	64,36	14,17	3,76	64,0	64,35	64,08	64,52	65,0
$M_{II} M_{IV}$	68,9			68,90	68,90	13,23	3,64	69,1	68,8	68,6		
$M_{III} M_V$	74,8			75,00	74,90	12,19	3,49	75,4	74,7	74,3		
$M\zeta$ II	2·64,45	2·64,30	2·64,35	2·64,35								

[1]) Der Osram-Studiengesellschaft danke ich vielmals für die Überlassung eines sehr reinen Molybdänplättchens, ebenso für die Überlassung des Molybdän-Karbides.

teressant ist, daß die Wellenlänge der $M_{IV,\,V}\,Y_{II}$-Linie von Mo-Karbid deutlich verschieden ist von dieser Linie beim reinen Metall. Siegbahn und Magnusson finden, daß diese Linie doppelt ist, und seltsamerweise stimmen die Wellenlängen dieser beiden Komponenten weitgehend überein mit unseren beiden Linien und zwar die kürzerwellige mit der Linie vom reinen Metall, die längerwellige mit der Linie vom Karbid. Vielleicht ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß bei Siegbahn und Magnusson teilweise Karbidbildung auf der Antikathode stattgefunden hat und somit beide Linien gleichzeitig aufgetreten sind. Die Photometerkurve Fig. 5

Fig. 5. Photometerkurve 42 Mo $M\,\zeta$-Linie.

läßt erkennen, daß die $M_{IV,\,V}\,Y_{II}$-Linie beim reinen Metall deutlich unsymmetrisch ist. Der Abfall auf der kurzwelligen Seite ist relativ scharf, während auf der langwelligen Seite die Intensität langsam abnimmt.

44 Ru, *Ruthenium*. Das Ergebnis der Auswertung einer sehr gut belichteten Rutheniumaufnahme[1]) zeigt Tabelle 3. Eine Vergrößerung der

Tabelle 3. 44 Ru.

	Ru I	Gemessen			Berechnet	Siegbahn u. Magnusson	Prins und Takens
	λ	λ Mittel	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	λ	λ	λ
$M_I\,N_{II,\,III}$					22,9		
$M_{II}\,N_{IV}$	25,50	25,50	35,75	5,98	25,7		
$M_{III}\,N_V = M\,\gamma$ . . .	26,85	26,85	33,95	5,83	26,9		
$M_{II}\,N_I$					30,1		
$M_{III}\,N_I$					31,9	32,3	
$M_{IV,\,V}\,Y_{II}$	44,79	44,79	20,35	4,51		44,76	
$M_{IV,\,V}\,Y_I$	49,1	49,1	18,57	4,31		48,95	
$M_{IV}\,N_{II,\,III}$					51,6		
$M_V\,N_{II,\,III} = M\,\zeta$ . .	52,30	52,34	17,40	4,17	52,4	52,32	52,18
$M_{II}\,M_{IV}$	62,18	62,18	14,69	3,83	62,2	62,21	61,4
$M_{III}\,M_V$	68,35	68,35	13,35	3,65	68,0	68,34	67,7
$M\,\zeta\,II$	2·52,38						

[1]) Ruthenium, Rhodium und Palladium wurde von Heraeus bezogen.

Aufnahme zeigten wir in Fig. 1. Die Photometrierung der $M\zeta$-Linie, der $M_{IV,\,V}Y_I$- und der $M_{IV,\,V}Y_{II}$-Linie zeigt die Registrierkurve Fig. 6. Die $M_{IV,\,V}Y_{II}$-Linie ist anschließend an die Kohlenstoffkante sehr kräftig und daher gut zu sehen. Ihre Wellenlänge stimmt genau mit dem Maximum der Kohlenstofflinie von Graphit überein. Daß es sich hier tatsächlich nicht um die Kohlenstofflinie handelt, kann man daraus schließen, daß alle anderen Aufnahmen mit den hier untersuchten Metallen nicht die Kohlenstofflinie erkennen lassen, sondern nur die Absorptionskante (siehe z. B. die Photometerkurve von Rhodium Fig. 7). Nach längeren Wellen folgt als schwacher

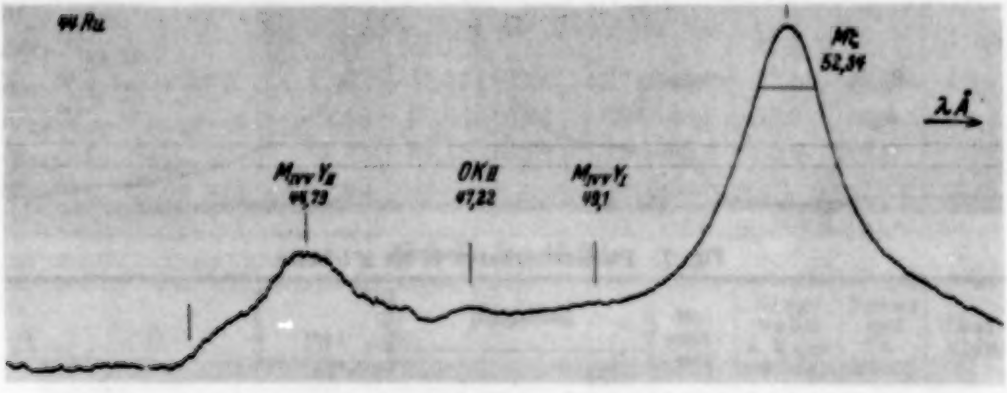


Fig. 6. Photometerkurve 44 Ru $M\zeta$-Linie.

Buckel die OK-Linie in zweiter Ordnung. Die $M_{IV,\,V}Y_I$-Linie liegt noch näher an die $M\zeta$-Linie heran. Sie ist aber so schwach, daß höchstens eine Spur von ihr auf der Photometerkurve erkennbar ist. Immerhin ist die Linie auf der Aufnahme noch sehr deutlich und ausmeßbar. Die beiden Linien $M_{II}N_{IV}$ und $M_{III}N_V$ sind auf der Aufnahme gut zu sehen und vielleicht auch in der Reproduktion Fig. 1 erkennbar.

45 Rh, *Rhodium*. In Tabelle 4 ist das Ergebnis der Ausmessung einer Rhodiumaufnahme zusammengestellt. Die Photometerkurve Fig. 7 zeigt die Photometrierung der Rh $M\zeta$-Linie mit der Kohlenstoff-K-Kante. Die $M_{IV,\,V}Y_{II}$-Linie ist äußerst schwach und in der Registrierkurve kaum zu erkennen. Von dieser Linie aus erstreckt sich, wie die Aufnahme erkennen läßt, nach kürzeren Wellen bis zu 36,7 Å ein sehr schwaches, etwa gleichmäßig geschwärztes Band. Bei keinem anderen Element ist ein ähnliches Band gefunden worden. Die Linie $M_{IV,\,V}Y_I$ wäre an der in der Photometerkurve mit einem Pfeil bezeichneten Stelle zu erwarten; es ist jedoch sowohl in der Photometerkurve als auch auf der Aufnahme keine Spur zu sehen. Diese Linie muß, wenn sie überhaupt bei Rh vorhanden ist, zum

mindesten äußerst schwach sein, denn an dieser Stelle wäre ungestört durch die Kohlenstoffkante eine Linie zu erkennen. Die $M\gamma$-Linie ist sehr deutlich, schwächer sind die Linien $M_{II}N_I$ und $M_{III}N_I$. Die Linie $M_{II}N_{IV}$, die bei 23,9 Å zu erwarten wäre, fällt mit der sehr starken OK I-Linie zusammen und kann daher nicht beobachtet werden.

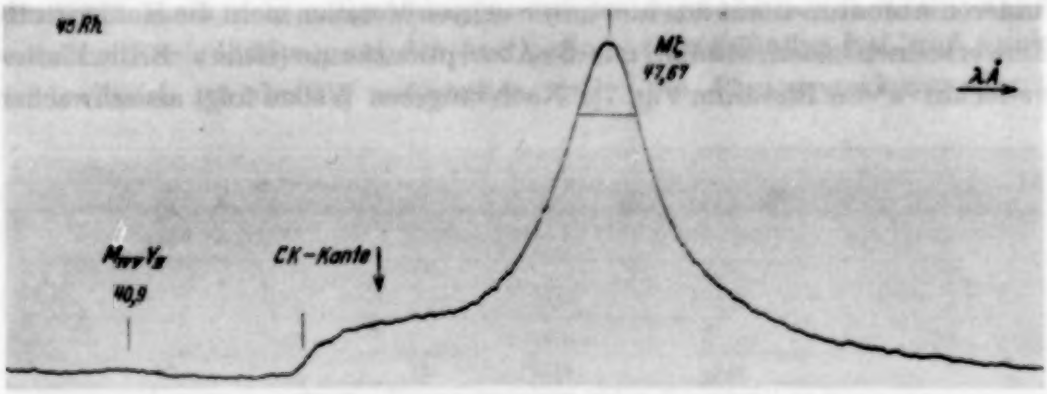


Fig. 7. Photometerkurve 45 Rh $M\zeta$-Linie.

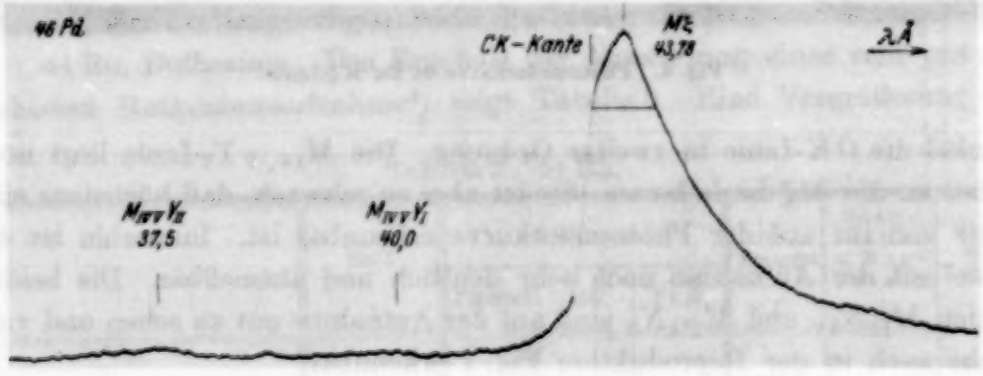


Fig. 8. Photometerkurve 46 Pd $M\zeta$-Linie.

46 Pd, *Palladium*. In Tabelle 5 sind die Wellenlängen der aus einer Aufnahme erhaltenen M-Linien aufgetragen. Die Photometerkurve Fig. 8 zeigt nur die $M\zeta$-Linie. Die Linien $M_{IV,\,V}Y_{II}$ und $M_{IV,\,V}Y_I$ sind äußerst schwach und auf der Photometerkurve nur in Spuren erkennbar. Außer diesen beiden Linien ist auf der Aufnahme aber noch eine dritte schwache, diffuse Linie mit der Wellenlänge 34,8 Å vorhanden. Diese Linie würde zusammen mit der unbekannten Nioblinie bei 58,1 Å eine neue Moseley-Gerade ergeben, die parallel zu der der $M\zeta$-Linie verlaufen würde. Bei allen bürigen Elementen fehlen aber die Linien, die auf diese Gerade fallen würden.

Tabelle 4. 45 Rh.

	Rh I	Gemessen			Berechnet	Siegbahn u. Magnusson	Prins und Takens	Chalklin
	λ	λ Mittel	v/R	$\sqrt{v/R}$	λ	λ	λ	λ
$M_{I}N_{II,III}$					21,4			
$M_{II}N_{IV}$					23,9			
$M_{III}N_{V} = M\gamma$ . .	25,00	25,00	36,45	6,04	25,0			
$M_{II}N_{I}$	28,3	28,3	32,21	5,68	28,1	27,95		
$M_{III}N_{I}$	29,7	29,7	30,68	5,54	29,8	29,79		
$M_{IV,V}Y_{II}$	40.9 ?	40,9	22,30	4,72		40,78		
$M_{IV,V}Y_{I}$								
$M_{IV}N_{II,III}$						47,0		
$M_{V}N_{II,III} = M\zeta$.	47,68	47,67	19,12	4,37	48,0	47,59	47,55	47,4
$M_{II}M_{IV}$	59,54	59,54	15,33	3,92	59,2	59,3	59,1	
$M_{III}M_{V}$	65,45	65,45	13,93	3,73	65,1	65,6	66,0	
$M\zeta$ II	2·47,65							

Tabelle 5. 46 Pd.

	Pd I	Gemessen			Berechnet	Siegbahn u. Magnusson	Prins und Takens	Chalklin
	λ	λ Mittel	v/R	$\sqrt{v/R}$	λ	λ	λ	λ
$M_{I}N_{II,III}$ . . .	20,1	20,1	45,40	6,74	20,0			
$M_{II}N_{IV}$	22,1	22,1	41.20	6,42	22,1			
$M_{III}N_{V} = M\gamma$.					23,3			
$M_{II}N_{I}$	26,2	26,2	34,80	5,90	26,0			
$M_{III}N_{I}$	28,0	28,0	32,58	5,71	27,7	27,8		
$M_{IV,V}Y_{II}$ . . .	37,5	37,5	24,31	4,93		37,35		
$M_{IV,V}Y_{I}$	40,0	40,0	22,80	4,77		40,44		
$M_{IV}N_{II,III}$ . . .					43,0			
$M_{V}N_{II,III}$ b . .	43,40	43,36	21,02	4,59				
$= M\zeta$ a . .	43,78	43,78	20,82	4,56	43,8		43,48	43,5
$M_{II}M_{IV}$	56,64	56,64	16,10	4,01	55,75	56,38	55,4	
$M_{III}M_{V}$	63,00	63,00	14,48	3,80	62,5	62,83	62,7	
$M\zeta$ II b . . .	2 · 43,35							
$M\zeta$ II a . . .	2 · 43,80							
$M\zeta$ III b . . .	3 · 43,33							
$M\zeta$ III a . . .	3 · 43,75							
unbekannt. . . .	34,8	34,8	26,2	5,12				

Die Linie $M_{II}N_{IV}$ ist beobachtet. Die $M\gamma$-Linie fällt mit der OK I-Linie zusammen und entgeht daher der Beobachtung. Sehr schwach sind die Linien $M_{II}N_{I}$ und $M_{I}N_{II,III}$.

Die Pd-$M\zeta$-Linie ist, wie vor allem die zweite und dritte Ordnung zeigen, deutlich doppelt. Hier ist aber zu beachten, daß die Kohlenstoffkante auf den kurzwelligen Abfall der Linie zu liegen kommt und den Steilabfall der Pd-$M\zeta$-Linie verursacht. Die Verdopplung der Pd-$M\zeta$-Linie kann daher auch erklärt werden durch eine Nebenkante von Kohlenstoff, die in die Nähe des Maximums der $M\zeta$-Linie fällt und dort einen Einschnitt verursacht. Diese Erklärung ist wahrscheinlicher als der Versuch, die beiden Komponenten den Übergängen $M_{IV}N_{II,III}$ und $M_{V}N_{II,III}$ zuzuordnen, da alle übrigen hier untersuchten $M\zeta$-Linien einfach sind.

Die Photometrierung der Pd $M\zeta$-Linie ergibt außer den Komponenten b $\lambda = 43{,}36$ Å und a $\lambda = 43{,}78$ Å noch dazwischen eine Komponente c $\lambda = 43{,}5$ Å. Wenn man annimmt, daß die Struktur der $M\zeta$-Linie durch eine Feinstruktur der Kohlenstoffabsorptionskante verursacht wird, dann hat Kohlenstoff außer der Hauptkante bei 43,3 Å noch zwei Nebenkanten bei $\lambda = 43{,}45$ und 43,62 Å, entsprechend den Minimas der $M\zeta$-Linie.

47 Ag, *Silber*. Das Ergebnis der Ausmessung von zwei Silberaufnahmen zeigt die Tabelle 6. Die Registrierkurve Fig. 9, die die Photometrierung der Silberaufnahme von der Stickstoff-K-Kante bis zur Silber-$M\zeta$ Linie zeigt, läßt erkennen, daß keine sehr ausgeprägten $M_{IV,\,V}Y_{II}$ und $M_{IV,\,V}Y_{I}$-Linien vorhanden sind. Auf der Aufnahme sind diese beiden Linien aber noch schwach sichtbar, die $M_{IV,\,V}Y_{II}$-Linie läßt sogar ein Dublett erkennen. Auf der gut belichteten Silberaufnahme ließen sich alle Diagrammlinien vermessen. Sehr deutlich und schärfer als alle übrigen sind die beiden

Tabelle 6. 47 Ag.

	Ag I	Ag II	Gemessen			Berechnet	Siegbahn u. Magnusson	Prins und Takens	Chalklin
	λ	λ	λ Mittel	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	λ	λ	λ	λ
$M_I N_{II,III}$ . . .	18,80		18,80	48,49	6,96	18,7			
$M_{II} N_{IV}$	20,68	20,62	20,65	44,15	6,64	20,7			
$M_{III} N_V = M\gamma$.	21,80	21,81	21,80	41,85	6,47	21,8			
$M_V N_I$	24,35		24,35	37,49	6,12	24,4			
$M_{III} N_I$	25,90	26,00	25,95	35,14	5,93	26,0			
$M_{IV,\,V} Y_{II}$ . . .	33,2		33,2	27,48	5,24				
	33,8		33,8	27,00	5,20				
$M_{IV,\,V} Y_I$ . . .	36,7		36,7	24,84	4,98		36,83?		
$M_{IV} N_{II,III}$ . . .						39,1			
$M_V N_{II,III} = M\zeta$	39,70	39,72	39,71	22,95	4,79	39,9	39,79	39,66	39,70
$M_{II} M_{IV}$	53,90	54,10	54,00	16,90	4,11	53,9	54,1	53,8	
$M_{III} M_V$	60,60	60,66	60,63	15,05	3,88	61,2	60,6	60,4	
$M\zeta$ II	2·39,80								

Linien $M_{II}N_{IV}$ und $M_{III}N_{V}$. Die Photometerkurve Fig. 10 läßt auf der kurzwelligen Seite der sehr starken OK I-Linie sehen, wie gut diese beiden Linien ausgeprägt sind. Auf der langwelligen Seite von OK ist gleich die sehr schwache und breite $M_{II}N_{I}$-Linie und dann deutlicher die $M_{III}N_{I}$-Linie zu sehen. Beide sind noch in der Photometerkurve enthalten. Sehr

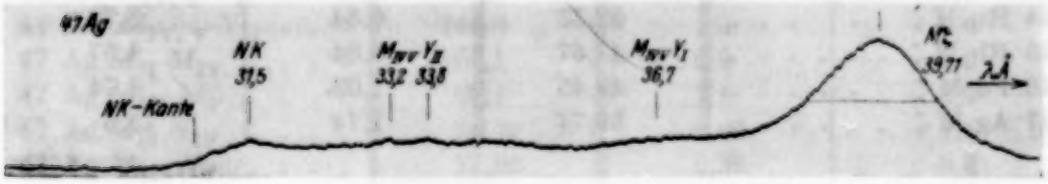


Fig. 9. Photometerkurve 47 Ag $M\zeta$-Linie.

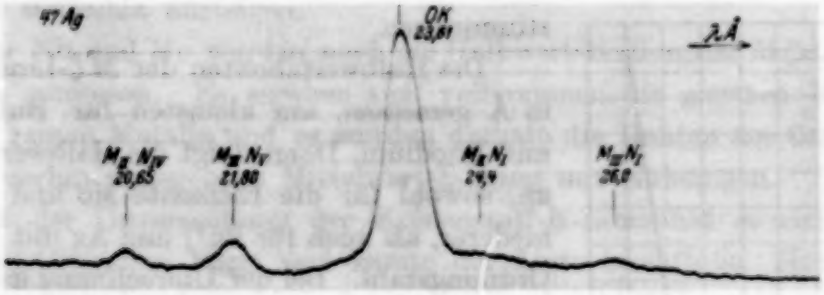


Fig. 10. Photometerkurve 47 Ag $M\gamma$-Linie.

schwach und diffus ist die $M_{I}N_{II,\,III}$-Linie. Die Vergrößerung der Aufnahme, die wir in Fig. 2 zeigten, wird die stärkeren M-Linien erkennen lassen.

Halbwertsbreiten der M-Linien.

Die Halbwertsbreiten der $M\zeta$-Linien der untersuchten Elemente konnten gut gemessen werden, da diese Linien intensiv sind. Zumeist konnte außer in erster Ordnung auch in zweiter Ordnung die Halbwertsbreite gemessen werden. Es wurden die mit unserem Photometer punktweise aufgenommenen Photometerkurven und die mit dem Münchener Registrierphotometer aufgenommenen Kurven ausgewertet. Die Halbwertsbreiten wurden unter Benutzung der Schwärzungskurven der Kohlenstoffstrahlung[1]) für die verwendeten Hauff-Prozeß-Platten ausgewertet. Man wird zunächst erwarten, daß für die kürzeren und die längeren Wellen die Schwärzungskurven etwas abweichen werden. Bei der Auswertung ein und derselben Linie auf mehreren Platten mit ziemlich verschiedener Maximalschwärzung, wurde jedoch jeweils die gleiche Halbwertsbreite erhalten. Daraus darf man

[1]) H. Broili u. H. Kiessig, ZS. f. Phys. **87**, 425, 1934.

Tabelle 7. Halbwertsbreiten der $M\zeta$-Linien.

Linie	λ	Halbwertsbreite	
		in Å	in Volt
41 Nb $M\zeta$	72,15	1,45	3,44
42 Mo $M\zeta$	64,32	1,02	3,05
44 Ru $M\zeta$	52,33	0,84	3,79
45 Rh $M\zeta$	47,67	0,84	4,57
46 Pd $M\zeta$	43,45	1,03	6,74
47 Ag $M\zeta$	39,74	1,74	13,6

schließen, daß die Änderung der Schwärzungskurven für die abweichenden Wellenlängen zum mindesten gering sind. Die in der Tabelle 7 angegebenen Werte sind das Mittel aus mehreren Bestimmungen.

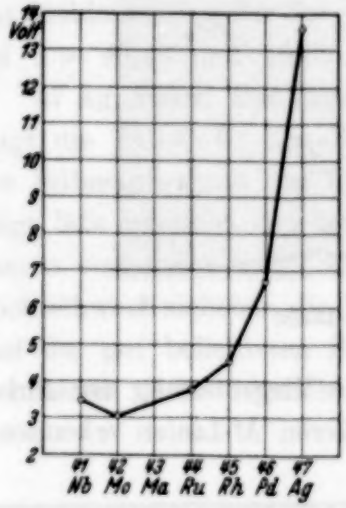


Fig. 11. Halbwertsbreiten der $M\zeta$-Linien in Volt.

Die Halbwertsbreiten der $M\zeta$-Linien sind, in Å gemessen, am kleinsten für Ruthenium und Rhodium. Dann steigt die Halbwertsbreite an, sowohl für die Elemente Mo und Nb mit niederer, als auch für Pd[1]) und Ag mit höherer Ordnungszahl. Bei der Umrechnung der Halbwertsbreiten in Volt zeigt sich, wie außer in der Tabelle 7 auch in der Fig. 11 zu sehen ist, für Mo ein Minimum der Voltbreite. Diese steigt mit zunehmender Ordnungszahl der Elemente stetig und zuletzt für Ag steil an. Mit kleinerer Ordnungszahl als 42 Mo ist nur die Messung für 41 Nb vorhanden, die wieder einen kleinen Anstieg der Halbwertsbreite in Volt aufweist.

Es ist wichtig zu zeigen, daß dieser abermalige Anstieg reell ist. Aus zehn Bestimmungen der Halbwertsbreite der Nb $M\zeta$-Linie wurde der Mittelwert 1,446 Å mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,017 Å oder 3,44 $\pm$ 0,05 Volt gefunden. Aus elf Bestimmungen der Mo $M\zeta$-Linie ergab sich die Halbwertsbreite zu 1,024 $\pm$ 0,016 Å oder 3,05 $\pm$ 0,05 Volt. Die Differenz der ungünstigsten Extremwerte ist somit immer noch etwa sechsmal so groß wie der mittlere Fehler. Die Tatsache, daß die Voltbreite der $M\zeta$-Linie von

[1]) Die Pd $M\zeta$-Linie wird auf der kurzwelligen Seite von der Kohlenstoffabsorptionskante abgeschnitten. Es beginnt der Steilabfall aber nur wenig oberhalb der Halbwertsbreite, wie die Registrierkurve Fig. 8 zeigt, so daß der Einfluß auf die Messung nicht sehr bedeutend sein kann.

Tabelle 8. Ungefähre Halbwertsbreiten weiterer M-Linien.

Linie	λ	Halbwertsbreite	
		in Å	in Volt
41 Nb $M_{IV,V}\,Y_{II}$ . . .	62,2	2,1	6,7
42 Mo $M_{IV,V}\,Y_{II}$ . . .	54,9	1,7	7,0
44 Ru $M_{IV,V}\,Y_{II}$ . . .	44,8	1,3	8,0
47 Ag $M_{II}\,M_{IV}$	54,1	0,9	3,8
47 Ag $M_{III}\,M_{V}$	60,4	1,1	3,7
47 Ag $M_{II}\,N_{IV}$	20,70	0,26	7,5
47 Ag $M_{III}\,N_{V}$	21,82	0,33	8,6

41 Nb größer ist als von 42 Mo, läßt vermuten, daß für die anschließenden Elemente mit kleinerer Ordnungszahl die Halbwertsbreiten der $M\zeta$-Linien in Volt weiterhin ansteigen.

Für Nb und Mo wurden auch die Halbwertsbreiten der $M\zeta$-Linien der Carbide gemessen. Es ergaben sich vollkommen die gleichen Werte wie für die reinen Metalle und es wurden deshalb die Breiten der Carbidlinien in die vorhin angegebene Mittelwertsbildung mit einbezogen.

Bei der Untersuchung der Kohlenstoff-K-Linie hat es sich gezeigt, daß der Gitterbau Form und Breite der Linie beeinflußt. Hier bei der $M\zeta$-Linie ändert sich die Linienbreite nicht, obwohl Niobcarbid ein flächenzentriert-kubisches Gitter, Molybdäncarbid ein hexagonales Gitter gegenüber den raumzentriert-kubischen Gittern der reinen Elemente besitzt. Es muß deshalb die Breite der $M\zeta$-Linie als eine Eigenschaft des *Atom*baues angesehen werden. Die vorhin gezeigte Kurve der Breiten der $M\zeta$-Linien, die einen glatten Verlauf zeigt, führt auch auf diesen Schluß. Wenn der Gitterbau von wesentlichem Einfluß wäre, so müßte wohl eine zackige Kurve folgen, da die untersuchten Metalle verschieden kristallisieren. Nb und Mo haben innenzentriert kubisches, Ru hexagonales, Rh, Pd und Ag flächenzentriert-kubisches Gitter.

Die $M_{IV,V}\,Y_{II}$-Linie ist bei Nb, Mo und Ru noch relativ stark und so konnte hier die Halbwertsbreite ungefähr bestimmt werden. Sonst war es nur bei Ag möglich, die Breiten weiterer M-Linien ungefähr zu messen. Diese Werte sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Prins[1]) gibt die nicht so sicher zu bestimmende *ganze* Breite der Ag $M\zeta$-Linie zu 2,7 Å und 21 Volt an. Wir finden aus unseren Aufnahmen für die ganze Breite dieser Ag-Linie etwa 3,4 Å und 27,6 Volt. Selbst aus dem etwas niedrigeren Wert von Prins geht die große Breite dieser Linie

[1]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **81**, 507, 1933.

Tabelle 9. Niveauwerte der Elemente 41 Nb bis 47 Ag.

	41 Nb		42 Mo		44 Ru		45 Rh		46 Pd		47 Ag	
	S. u. M.*)	Verfasser	S. u. M.	Verfasser	S. u. M.	Verfasser	S. u. M.	Verfasser	S. u. M.	Verfasser	S. u. M.	Verfasser
M_I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	49,30	—	52,70
M_{II}	[28,11]		[30,47]		[35,87]		[38,31]		[41,29]		[44,57]	
M_{III}	[26,91]		[29,17]		[34,15]		[36,45]		[39,20]		[42,21]	
M_{IV}	—	—	17,22	17,24	21,22	21,18	22,34	22,98	25,13	25,19	27,73	27,67
M_V	15,26	15,29	16,97	16,98	20,82	20,80	22,56	22,52	24,70	24,72	27,17	27,16
N_I	4,52	—	4,74	4,94	5,94	—	5,78	5,93	6,42	6,55	—	7,08
$N_{II, III}$	2,63	2,67	2,81	2,81	3,40	3,40	3,41	3,40	—	3,90	4,27	4,21
$N_{IV, V}$	—	0,62	—	—	—	0,16	—	(0,00)	—	(0,09)	—	0,39
Y_I	1,70	1,66	1,73	1,67	2,20	2,23	—	—	2,17	1,92	2,43	2,32
Y_{II}	0,50	0,60	0,33	0,37	0,46	0,45	0,21	0,22	0,30	0,41	—	0,16

*) S. u. M. = Siegbahn und Magnusson.

hervor. Die *ganze* Breite der Ag $M_{II}M_{IV}$-Linie gibt Prins zu 1 Å und 4 Volt, der Ag M_{III} M_V-Linie zu 1,5 Å und 5 Volt an, versieht aber diese Werte mit Fragezeichen. Wir finden etwa 4 Volt schon für die *Halb*wertsbreite dieser beiden Linien.

Bestimmung der Energieniveaus.

Aus den gemessenen M-Linien lassen sich, wenn man für M_{II} und M_{III} die bisher bekannten Werte einsetzt, weitere Niveauwerte berechnen. Da unsere Wellenlängenmessungen sehr gut mit den Ergebnissen von Siegbahn und Magnusson übereinstimmen, erhalten wir bei Benutzung der gleichen Ausgangswerte von Ingelstam und Ray[1]) für M_{II} und M_{III} praktisch die gleichen Werte für die berechneten Niveauwerte, wie die Tabelle 9 zeigt. Die Zahlen in eckigen Klammern sind die Ausgangswerte. Da wir auch die Linien M_{III} N_V $= M\gamma$ und $M_{II}N_{IV}$ gefunden haben, können wir prinzipiell das $N_{IV, V}$-Niveau berechnen. Da dies Niveau

[1]) E. Ingelstam u. B. B. Ray, ZS. f. Phys. **88**, 218, 1934.

aber äußerst klein ist, etwa $^1/_{100}$ des M_{III}-Niveaus, so liefert die Rechnung wegen der unzureichenden Genauigkeit der Linienmessung und der Ausgangsniveaus nur sehr angenäherte Werte, die in der Größenordnung mit den von Siegbahn aus K- und L-Linien berechneten Niveauwerten übereinstimmen.

Die gegenüber von Siegbahn und Magnusson neu aus den M-Linien bestimmten Niveauwerte sind in der Tabelle 10 mit den früher ohne Kenntnis der M-Linien gefundenen Werten zusammengestellt.

Tabelle 10. Vergleich der aus den M-Linien neu bestimmten Energieniveaus mit früheren Werten.

	Verfasser	Siegbahn[1])	Coster[2])	Ingelstam und Ray
Pd M_I	49,30	49,9	49,5	
Pd $N_{II, III}$	3,90	4,4	3,9	3,78
Ag M_I	52,70	54,7	52,8	
Ag N_I	7,08	8,7	6,9	

Zusammenfassung.

Von den Elementen 41 Nb bis 47 Ag werden zahlreiche M-Linien gemessen, die auf zehn Moseley-Geraden sich einordnen lassen. Soweit die Linien auch von Siegbahn und Magnusson, die mit einem Konkavgitterspektrometer arbeiteten, gefunden wurden, ist die Übereinstimmung der Ergebnisse sehr gut. Neu gefunden sind die Linien mit den Übergängen $M_{III}N_V = M\gamma$ und $M_{II}N_{IV}$, nach denen bisher vergeblich gesucht worden war, und die Linien $M_IN_{II, III}$. Aus den Photometerkurven der stärkeren Linien werden die Halbwertsbreiten gemessen. Der gefundene Verlauf der Voltbreiten der $M\zeta$-Linien zeigt ein Minimum für 42 Mo. Die Voltbreite von 41 Nb liegt eindeutig über 42 Mo; für die höheratomigen Elemente bis zu 47 Ag steigt die Voltbreite stark an.

Ich möchte die Arbeit beschließen mit einem herzlichen Dank an Herrn Prof. Dr. R. Glocker, der durch seine stete Förderung zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat. Ich danke auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung der vorliegenden Untersuchung. Herrn Dr. H. Broili danke ich für seine Hilfe bei der Auswertung der Aufnahmen.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium a. d. Techn. Hochschule, 4. Mai 1935.

[1]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. 2. Aufl. — [2]) D. Coster in: Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik II, S. 2058ff.

Die Bandenspektra des Calciumhydrids. III.

Von **B. Grundström** in Stockholm.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1935.)

Die 0—0-Bande des C-Systems wird im Absorption untersucht. Zuerst wird ein Kingscher Vakuumofen beschrieben. Nach einer Darstellung des Störungsverlaufs wird die Formeldarstellung der Bande eingehend erörtert. Dann folgt eine Deutung der Störungen mit Hilfe der Potentialkurven des C- und D-Terms des CaH, wobei auch ein Vergleich mit der entsprechenden Bande des CaD angestellt wird. Außerdem wird auch ein Bericht über die Dublettstruktur der C-Bande gegeben.

Die C-Bande des Calciumhydrids bei λ 3533 ist mehrmals untersucht worden. In der ersten Beschreibung der Bande wurde von Mulliken[1]) angegeben, daß sie nur aus einfachen R- und P-Zweigen bestehe. Später wurde von Hulthén[2]) gezeigt, daß der Endterm der Bande der Normalzustand $^2\Sigma$ von CaH war. Man kann da schwer verstehen, daß die Bandenlinien einfach sind. Diese Eigentümlichkeit hat jedoch eine einfache Erklärung, wie in einer späteren Arbeit von Hulthén und Verfasser[3]) gezeigt wurde. Wenn nur die Bande mit genügender Auflösung und Dispersion photographiert wird, bekommt man auch doppelte Bandenlinien. Die Untersuchung wird hier unten näher besprochen.

Bei niedrigem Wasserstoffdruck in dem Calciumlichtbogen brechen die Zweige bei dem Rotationsterm $K = 11$ schroff ab. Die Untersuchungen[4]) haben gezeigt, daß dieser Abbruch durch einen Zerfall des Moleküls (Prädissoziation) verursacht ist. Eine Steigerung des Druckes bis zu einigen Atmosphären bewirkt eine durchgreifende Veränderung des C-Systems. Man bekommt neue Kernschwingungsniveaus des C-Terms und die Rotationsterme im $v = 0$ können bis etwa $K = 40$ verfolgt werden (I). Es ist jedoch besser, statt dieser Hochdruckaufnahmen eine Untersuchung in Absorption vorzunehmen, weil die 0—0-Bande dann von lästigen Überlagerungen derjenigen Banden, die den höheren Kernschwingungsniveaus zuhören, frei wird. Es wird dadurch möglich, den Störungsverlauf im einzelnen besser zu verfolgen. Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit ist gerade eine solche Untersuchung.

---

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 509, 1925. — [2]) E. Hulthén, ebenda **29**, 97, 1927. — [3]) B. Grundström u. E. Hulthén, Nature **132**, 241, 1933. — [4]) Die beiden früheren Arbeiten über CaH: B. Grundström, ZS. f. Phys. **69**, 236, 1931; **75**, 302, 1932 werden hier mit I bzw. II bezeichnet.

§ 1. Beschreibung eines Vakuumofens. Bei dem Absorptionsversuch wurde ein Kingscher Widerstandsofen mit horizontalem Heizrohr benutzt. Der Verfasser hatte Gelegenheit, im Sommer 1933 mit einem solchen Ofen[1])

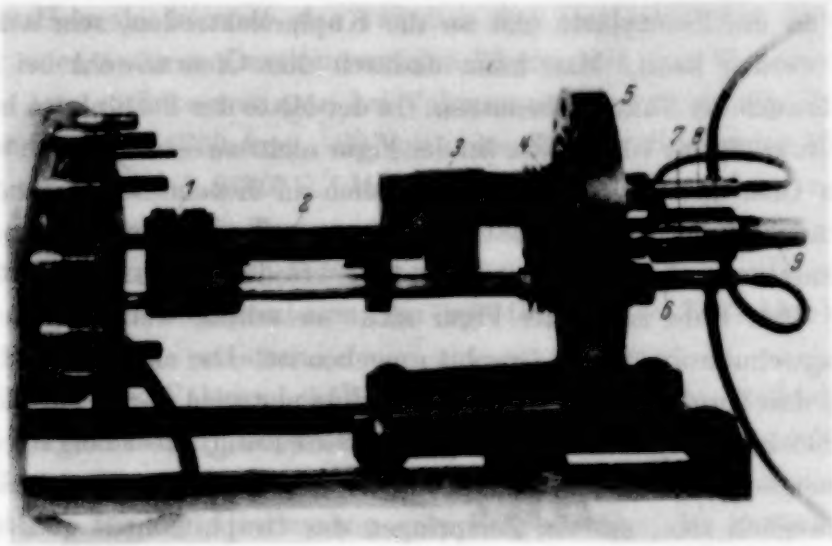


Fig. 1.

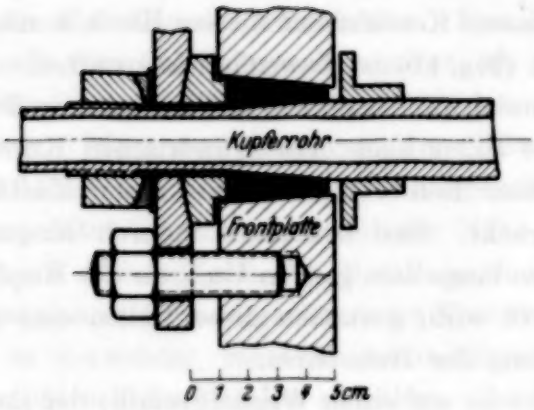


Fig. 1a.

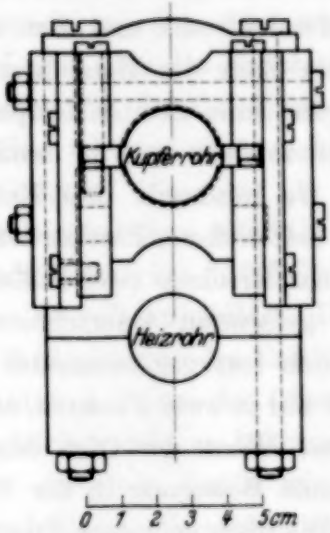


Fig. 1b.

im Institut für Sonnenphysik in Potsdam zu arbeiten. Unser Ofen (Fig. 1) wurde voriges Jahr im hiesigen Institut gebaut. Weil die Konstruktion dieses Ofens Abweichungen von demjenigen in Potsdam hat, folgt hier eine kurze Beschreibung.

[1]) E. Freundlich, Das Turmteleskop der Einsteinstiftung. Berlin 1927.

Zwei wassergekühlte Kupferrohre (6,8), die als Stromzuleitung dienen, sind durch eine große vertikale Frontplatte aus Stahl (5) vakuumdicht und elektrisch isoliert eingeführt. Die Vakuumdichtung (Fig. 1a) besteht aus einem Doppelkonus aus Ebonit, der in zwei entgegengesetzten Richtungen, an die Frontplatte und an die Kupferelektroden, sehr stark angepreßt werden kann. Man kann dadurch den Ofen sowohl bei hohem Druck als auch bei Vakuum benutzen. In der Mitte der Stahlplatte befindet sich ein Rohr (9) mit Glasfenster (in der Figur nicht zu sehen), durch welches man den Ofen durchleuchten kann. Seitlich an diesem Rohr ist noch ein zweites angeordnet (7), das als Gaszuleitung und zum Auspumpen dient. Der Heizstrom wird jetzt von den Kupferelektroden durch ein Graphitrohr geleitet. Dies Rohr ist in der Figur nicht zu sehen, weil es von einem Strahlungsschutzrohr (2) aus Graphit umgeben ist. Der elektrische Kontakt zwischen den Kupferelektroden und dem Heizrohr wird durch zwei kräftige Graphitblöcke besorgt. Es ist von großer Bedeutung, die Übergangswiderstände möglichst klein zu machen. Einer der Kontakte muß außerdem auch beweglich sein, um ein Zerspringen des Graphitrohres während der Aufheizung zu vermeiden. Der feste Block (1), der mit zwei zylindrischen Durchbohrungen versehen ist, wird genau an dem inneren Ende des unteren Kupferelektrodes und dem einen Ende des Heizrohres festgeklemmt. Das andere Ende des Heizrohres wird ebenfalls in einer zylindrischen Durchbohrung eines zweiten Graphitblockes (3) festgeklemmt. Die obere Kupferelektrode steht nicht in unmittelbarem Kontakt mit diesem Block, sondern geht frei hindurch. Der Kontakt (Fig. 1b) ist beweglich angeordnet. An zwei Seiten dieses Blockes befinden sich auf der oberen und der unteren Seite des Kupferrohres zwei Rollen mit einem nach dem zylindrischen Kupferrohr geformten Querschnitt. Diese Rollen werden in kaltem Zustand ziemlich fest gegeneinander gedrückt. Man bekommt dadurch Kontakt nicht nur in zwei Punkten, sondern längs dem ganzen Umkreis des Kupferrohres. Wenn der Ofen dann heiß wird, gestatten diese Rollen eine genügende Bewegung in der Richtung des Heizrohres.

Die oben genannte Frontplatte ist auf einen Wagen gestellt, der längs zwei Schienen rollen kann. Der ganze Ofen kann dann in einen großen wassergekühlten, zylindrischen Vakuumbehälter hineingerollt werden. Die Vakuumdichtung zwischen der Frontplatte und dem Behälter wird durch zwei ringförmige Bleidichtungen (Vorvakuum) besorgt. Die Frontplatte muß sehr stark an die Behälter angeklemmt werden; dazu dienen zwölf Schrauben, die am äußeren Rande der Platte befestigt sind. Die äußere Länge des Vakuumbehälters ist 70 cm, und der Durchmesser der Front-

platte 34 cm. Die Frontplatte, die eine Dicke von 4 cm hat, ist nicht wassergekühlt, wird aber von der Strahlung des Heizrohres durch ein System von fünf Kupferplatten (4) geschützt.

Der Ofen wird von einem 15 kW-Wechselstromwandler gespeist. Wenn man ein Heizrohr benutzt, das zwischen den Graphitblöcken 25 cm lang ist und einen äußeren Durchmesser von 25 mm und eine Wandstärke von 1,75 mm hat, so bekommt man bei Vakuum und bei maximaler Belastung der Stromwandler (750 Amp., 20 Volt) eine Temperatur in der Mitte des Heizrohres von rund 2100° C. In einer Wasserstoffatmosphäre von etwa 500 mm Druck wird die Temperatur ungefähr 100° tiefer. Wenn man nur Graphitrohre von kleineren Dimensionen benutzt, kann man selbstverständlich noch höhere Temperaturen, bis zur Grenze der Brauchbarkeit des Graphits (2500° C), erreichen.

Den großen Vakuumbehälter und die Frontplatte verdanken wir Avesta Järnverks AB., die sie in liebenswürdigster Weise kostenlos überlassen hat. Wir sind ebenso Skandinaviska Grafitindustri Aktiebolaget, Trollhättan, für die Überlassung von Graphitstäben zu großem Danke verpflichtet.

§ 2. Mit dem oben beschriebenen Ofen ist eine große Anzahl von Absorptionsaufnahmen von Metallhydriden gemacht worden, über welche wir später berichten wollen. Im Falle des CaH muß man das Graphitrohr vor Karbidbildung schützen. Es ist daher zweckmäßig, das Calciummetall in ein Porzellanrohr einzubetten. Das Porzellan wird nämlich nicht so schnell vom Calciummetall zerstört, als der Graphit. Die roten *A*- und *B*-Banden bei λ 7035, 6920 und 6389 kommen schon bei etwa 1000° C stark hervor. Die ersten Anzeichen der *C*-Bande erhält man bei 1100° C. Bei 1300° C ist die Bande bis zur Rotationszahl $K = 28$ voll ausgebildet. Diese Temperatur liegt in unmittelbarer Nähe des Siedepunktes des Calciums. Um ein Abdestillieren des Metalls nach den kälteren Teilen des Ofens zu verzögern und um angenähert ein Temperaturgleichgewicht zu bekommen, ist es notwendig, einen Wasserstoffdruck von derselben Größe wie der Dampfdruck des Metalles zu halten. Bei den endgültigen Versuchen wurde demnach der Wasserstoffdruck bei der höchsten verwendeten Temperatur auf 500 mm eingestellt.

Als kontinuierliche Lichtquelle diente eine Wolframbandlampe mit wassergekühltem Metallgehäuse und mit austauschbarem Glühband, die man also überbelasten kann. Die Aufnahmen wurden mit einem Plangitter mit einer Dispersion von 5 Å/mm gemacht. Diese Dispersion ist im Falle vorliegender Absorptionsuntersuchung von genügender Größe, weil die

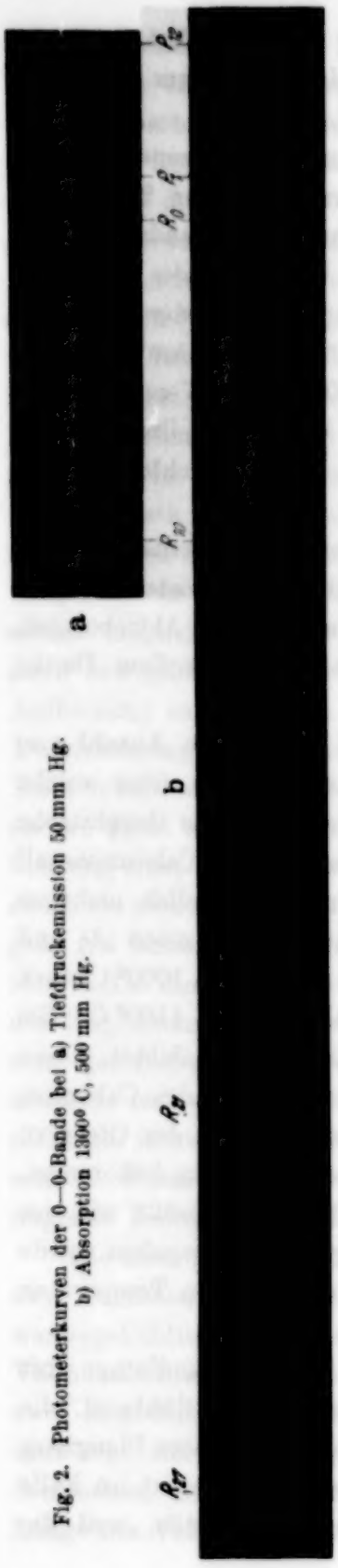


Fig. 2. Photometerkurven der 0—0-Bande bei a) Tiefdruckemission 50 mm Hg. b) Absorption 1300° C, 500 mm Hg.

Linien oberhalb der Abbruchstelle sehr diffus sind. Leider ist der Spektrograph nur mit Glasoptik ausgerüstet, wodurch die 1—0-Bande des *C*-Systems bei λ 3368 stark geschwächt wurde. Außer der 0—0-Bande kann man bei den höchsten Temperaturen ein schwaches Anzeichen der 1—1-Bande sehen. Fig. 2 stellt eine Photometerkurve dar, die aus einer Aufnahme bei 1300° C gewonnen wurde.

§ 3. Beschreibung der C-Bande. Störungen. Die Messungen der 0—0-Bande sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Diese Tabelle ist eine Zusammenstellung der Resultate aus drei verschiedenen Versuchen:

I. Emission bei niedrigem Wasserstoffdruck, 50 mm Hg.

II. Emission bei hohem Wasserstoffdruck, 4 Atm

III. Absorption, unter den oben angeführten Bedingungen.

Die früheren Messungen sind als ungenau anzusehen, und vor allem ist die Dublettstruktur zu bemerken. Diese Tatsache zeigte sich am deutlichsten bei den Aufnahmen in Emission bei niedrigem Druck, die mit einem 6,5 m-Konkavgitter dritter Ordnung gemacht wurden. Die *P*- und *R*-Linien können von $K = 3$ bzw. $K = 6$ aus als doppelte Linien gemessen werden. Die große Dispersion (0,6 Å/mm) gestattet auch eine einwandfreie Einordnung der Komponenten nach T_1- und T_2-Termen. Um eine solche Einordnung zu ermöglichen, wurde zuerst die 0—0-Bande des *B*-Systems bei λ 6920 in der zweiten Ordnung des Konkavgitters aufs neue photographiert. Es wurden danach sehr genaue Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 T_1$ und $\Delta_2 T_2$ des Normalzustandes berechnet. Diese Differenzen sind in der Tabelle 2 mitgeteilt. In dieselbe Tabelle sind

Tabelle 1.

K	Emission bei tiefem Druck, 50 mm Hg						Absorption, 1300° C, 500 mm Hg				Emission bei hohem Druck		K
	R_1	R_2	ΔR	P_1	P_2	ΔP	R	ΔR	$\Delta \nu$	P	R	P	
0	28 359,94						28 359,8		1,3		28 359,9		0
1	368,40			28 343,42			368,5		1,3	28 343,4	368,3	28 343,5	1
2	377,87			334,55			377,8		1,3	334,2	378,0	334,2	2
3	388,42			326,01	326,15	0,14	388,6		1,3	325,8	388,3	325,9	3
4	399,93			318,64	318,82	0,18	399,7		1,3	318,8	399,8	318,7	4
5	412,26			312,38	312,61	0,23	412,1		1,3	312,4	412,1	312,4	5
6	425,30	425,43	0,13	307,06	307,32	0,26	425,3		1,6	307,1	425,4	307,2	6
7	439,06	439,33	0,27	302,62	302,92	0,30	439,0		1,6	302,9	438,9	302,9	7
8	453,36	453,68	0,32	299,01	299,33	0,32	453,1		1,4	299,0	453,4	298,9	8
9	467,35	467,74	0,39	296,15	296,50	0,35	467,3		1,3	296,1	467,5	296,1	9
10		484,43		293,91	294,34	0,43	484,1		1,8	293,8	483,9	294,1	10
11				291,53	291,82	0,29	499,3	502,1	2,8	11	291,6	498,9	502,1	291,6	11
12					292,18		517,0	522,8	5,8	12		516,7	523,2		12
13							538,3	542,9	4,6	12		537,0	542,1		13
14							555,9	562,9	7,0	13		555,9	563,2		14
15							ü					ü			15
16							596,0	601,0	5,0	13		595,8	600,7		16
17							622,3	625,1	2,8	10		621,7	625,4		17
18							643,6			5		643,4			18
19							665,4			4		665,7		317,2	19
20							687,7			3		687,7		324,1	20
21							710,9			2	331,9	710,8		331,9	21
22							730,1	741,7	11,6	18	339,6	728,5	740,7	339,1	22
23							759,5	765,1	5,6	14	347,5	ü		347,2	23
24							787,4			8	351,2	362,8	781,1	787,7	352,1	364,1	24
25							813,5			6	366,2	371,8	813,5	366,2	371,8	25
26							840,5			4	379,8	841,1		381,0	26
27							867,4			2	391,9	867,2		392,6	27
28											405,0			405,4	28
29											418,2			418,4	29

Tabelle 2. Die Kombinationsdifferenzen des Normalzustandes, berechnet aus der B- und C-Bande.

K	B-Bande		C-Bande	
	$\Delta_2 T_1$	$\Delta_2 T_2$	$\Delta_2 T_1$	$\Delta_2 T_2$
1	25,40	25,30		
2	42,30	42,17	42,39	42,25
3	59,18	59,07	59,23	59,05
4	76,04	75,94	76,04	75,81
5	92,83	92,76	92,87	92,61
6	109,62	109,50	109,64	109,34
7	126,27	126,19	126,29	126,10
8	142,87	142,82	142,91	142,83
9	159,47	159,39	159,45	159,34
10	175,91	175,84	175,92	175,82
11	192,33	192,21		192,25

auch die entsprechenden Differenzen aufgenommen, die man mit Hilfe der C-Bande berechnen kann. Ein Vergleich zwischen diesen nach zwei verschiedenen Weisen berechneten Kombinationsdifferenzen desselben Zustandes zeigt sogleich, daß die Zuordnung eindeutig ist.

Wenn wir jetzt die Fig. 2 näher betrachten, so finden wir den schon vorher bei Hochdruckemission (Fig. 4, I) besprochenen charakteristischen Abbruch bei $K = 11$. Besonders deutlich kann man dies in dem R-Zweig sehen. Die Linien R_0 bis R_{10} sind scharf. Bei R_7 bemerkt man eine kleine Steigerung der Absorption, was durch die schwache 1—1-Kante verursacht wird. Wenn wir jetzt die Serien nach höheren K-Zahlen verfolgen, so finden wir, daß die Linienbreiten von R_{11} bis zu R_{15} immer größer werden. Von hier an werden die Linien wieder schärfer, bis wir nach R_{21} gelangen. Hier tritt plötzlich ein neuer Abbruch von demselben Charakter wie bei R_{11} ein. Die Linien werden jetzt noch einmal sehr unscharf. In der Fortsetzung werden die Linien wiederum schärfer, aber bei R_{27} können wir einen dritten Abbruch unterscheiden. In der Hochdruckemission (Fig. 4, I) zeigt die Bande ein ganz ähnliches Aussehen, obwohl man hier infolge Überlagerung von Eisenlinien und Oberschwingungen der 0—0-Bandenfolge die Einzelheiten nicht so gut übersehen kann. Zusammenfassend können wir also feststellen, daß bei den Rotationstermen $T(11)$, $T(22)$ und $T(28)$ des C-Zustandes starke Störungen auftreten.

Wenden wir uns jetzt zu der Struktur der einzelnen Linien, so finden wir unter den diffusen Linien bei den drei Abbruchstellen auch sehr große Dublettaufspaltungen. Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, sind die Linien R_{11} bis R_{17}, R_{22}—R_{23} und P_{24}—P_{25} sowohl in Emission als in Absorption doppelt gemessen. In die Tabelle sind auch die Komponenten-

abstände ΔR und ΔP und die Linienbreite $\Delta \nu$ eingetragen. Unter der Linienbreite wird hier die Halbwertsbreite der beiden Komponenten verstanden. Die Breite der einzelnen Komponenten ist also etwa die Hälfte der in der Tabelle aufgeführten Werte. Weil die Komponenten so diffus sind, können wir hier keine Einordnung nach T_1- oder T_2-Termen vornehmen.

§ 4. Formeldarstellung der Rotationsterme des C-Zustandes. Eine Formeldarstellung der Rotationsterme ist schon früher (I) ausgeführt. Man wurde dabei zu der Annahme zweier verschiedener B-Werte desselben Kernschwingungsniveaus gedrängt. Mit Hilfe der verbesserten Messungen wollen wir jetzt diese Formeln aufs neue untersuchen. Wir wollen es jetzt mit folgender einfachen Termformel versuchen:

$$T(K) = B \cdot K(K+1) + D \cdot [K(K+1)]^2 + f(K),$$

wo $f(K)$ einen Entkoppelungsterm bedeutet. Der Wechselwirkungsterm zwischen Elektronspin und Molekülrotation ist hier fortgelassen, d. h. wir beschränken uns auf den Schwerpunkt der Dublette. Im Falle großer Störungen ist es zweckmäßig, die ersten Differenzen $\Delta_1 T = T(K) - T(K-1)$ zu berechnen, weil sich diese Differenzen dem Störungsverlauf besser anschmiegen, als die zweiten Differenzen $\Delta_2 T = T(K+1) - T(K-1)$. Nach Division mit K wird

$$\frac{\Delta_1 T}{K} = 2B + 4DK^2 + \Delta_1 f(K); \quad \Delta_1 f(K) = \frac{f(K) - f(K-1)}{K}$$

wo $\Delta_1 f(K)$ den Beitrag aus der Entkopplung darstellt. Dies Verfahren setzt eine genaue Kenntnis der Rotationsterme des Normalzustandes voraus,

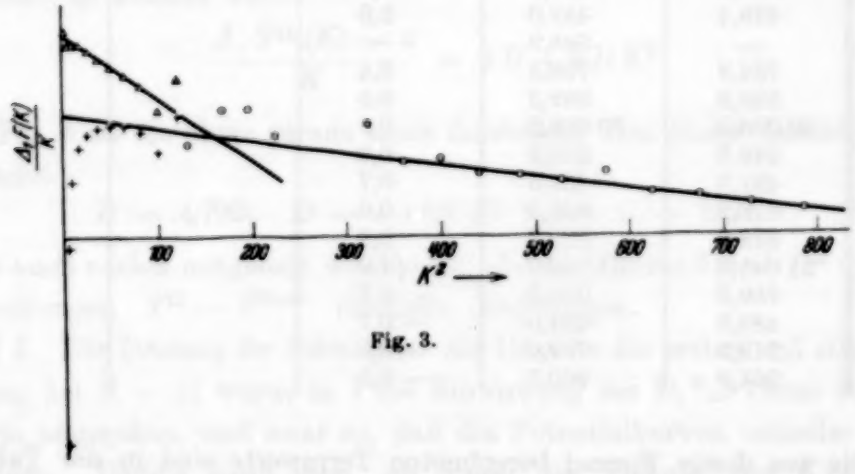


Fig. 3.

sonst kann man die $\Delta_1 T$ nicht berechnen. In diesem Falle kann man auch ohne Schwierigkeit ein absolutes Termschema des Normalzustandes auf-

bauen, weil dieser Zustand ganz regelmäßig verläuft. Durch Addition von R- und P-Linien gelangt man dann zu einem entsprechenden Termschema des C-Zustandes. In der Tabelle 3 sind diese Terme als T^{beob} eingetragen. Die hieraus berechneten $\Delta_1 T/K$ werden in Fig. 3 über K^2 aufgetragen. Für $K < 11$ sind die Werte mit Kreuzen, für $K > 11$ mit Punkten bezeichnet. Aus der Figur geht hervor, daß die Kurve für höhere K-Werte sich durch den Ausdruck $2 \cdot B + 4 \cdot D \cdot K^2$ gut darstellen läßt, daß also hier $\Delta_1 f(K) = 0$ ist. Die Termformel kann demgemäß in diesem Gebiet auf nur zwei Glieder beschränkt werden:

$$T^{I}(K) = 4{,}58 \cdot K(K+1) - 1{,}68 \cdot 10^{-4}[K(K+1)]^2.$$

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Rotationsterme des C-Terms.

K	T^{beob}	T^{I}	$T^{I} - T^{beob}$	T^{II}	$T^{II} - T^{beob}$
0	28 352,53	28 352,5		28 352,53	
1	359,92	361,7	1,8	359,90	— 0,02
2	376,80	380,0	3,2	367,82	0,02
3	403,19	407,5	4,3	403,25	0,06
4	439,11	444,0	4,9	439,14	0,03
5	484,38	489,7	5,3	484,40	0,02
6	538,91	544,6	5,7	538,91	0,00
7	602,60	608,5	5,9	602,56	— 0,04
8	675,38	681,4	6,0	675,19	— 0,19
9	757,00	763,3	6,3	756,63	— 0,37
10	846,61	854,3	7,7	846,69	0,09
11	947,34	954,2	6,5	945,15	— 2,19
12	29 055,5	29 062,9	7,4		
13	175,0	180,5	5,5		
14	303,6	306,9	3,6		
15	439,4	442,0	2,6		
16	—	585,9	—		
17	734,9	738,3	3,4		
18	898,8	899,3	0,5		
19	30 068,0	30 068,6	0,6		
20	246,3	246,3	0,0		
21	431,9	432,6	0,7		
22	626,3	626,9	0,6		
23	828,8	829,7	0,9		
24	31 041,0	31 040,0	1,0		
25	259,2	258,5	0,7		
26	485,8	484,9	— 0,7		
27	719,5	719,0	— 0,5		
28	961,2	960,7	— 0,5		

Die aus dieser Formel berechneten Termwerte sind in der Tabelle 3 als T^{I} aufgeführt. In der letzten Spalte findet man die Abweichung $T^{I} - T^{beob}$ zwischen gemessenen und berechneten Termwerten. Sowohl

aus diesen Abweichungen wie aus der Fig. 4 geht hervor, daß die Termformel für die ersten K-Werte nicht zutreffend ist, d. h. $\Delta_1 f(K)$ und $f(K) \neq 0$. Wir wollen deshalb zuerst untersuchen, ob es möglich ist, unter Beibehaltung der oben angegebenen B- und D-Werte die $f(K)$ in der Form einer l-Entkopplung darzustellen. Es zeigt sich dabei (siehe Fig. 5), daß die $\Delta_1 f(K)$ sehr gut einer Geraden

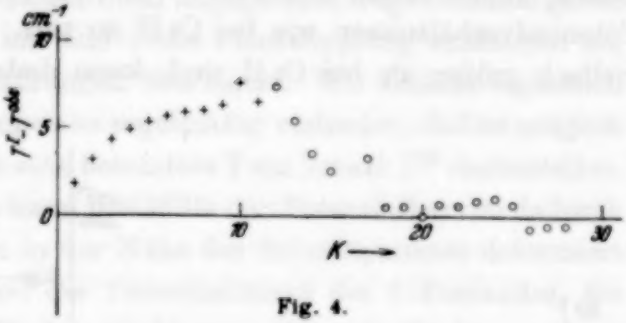


Fig. 4.

$$\Delta_1 f(K) = \frac{\alpha}{K} + 2\beta, \quad \text{mit } \alpha = 2{,}123 \text{ und } \beta = 0{,}187$$

folgen. Bei hohen K-Werten zeigt sich eine Tendenz zur Abweichung von dieser Geraden, was durch das Vorhandensein des Störungsgebietes bei $K \sim 11$ bedingt sein dürfte. Wir können daher die $f(K)$ durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$f(K) = \alpha K + \beta K(K+1).$$

Wir werden also zu dem Resultat geführt, daß der B-Wert 4,58 nicht mehr zutreffend ist, sondern durch $4{,}58 + 0{,}187 = 4{,}77$ ersetzt werden muß.

Ein ähnliches Ergebnis wird auch erhalten, wenn wir nur mit Benutzung der ersten elf in Tiefdruckemission gefundenen Termwerte eine Termformel berechnen. Wird von Anfang an

$$T^{II}(K) = B \cdot K(K+1) + D \cdot [K(K+1)]^2 + \alpha K$$

angesetzt, so können wir

$$\frac{\Delta_1 T^{II}(K) - \alpha}{K} = 2B + 4DK^2$$

nach Fig. 3 als die obere gerade Linie darstellen. Aus dieser Geraden wird berechnet

$$B = 4{,}792; \quad D = -8{,}9\ 10^{-4}; \quad \alpha = -2{,}22,$$

wie es auch vorher mitgeteilt worden ist. In der Tabelle 3 sind T^{II} und die Abweichungen $T^{II} - T^{beob}$ ebenfalls eingetragen.

§ 5. Die Deutung der Störungen. Als Ursache der ersten und stärksten Störung bei $K = 11$ wurde in I die Einwirkung des $D, {}^2\Sigma$-Terms auf den C-Term angegeben, und zwar so, daß die Potentialkurven einander überschneiden. Daraus kann man, im Sinne der Theorie von Kronig[1]),

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **62**, 300, 1930.

schließen, daß unter gewissen Umständen starke Frequenzstörungen auftreten müssen. Solche Störungen sind im CaD, wie von W. Watson[1]) gezeigt wurde, tatsächlich beobachtet. Im CaD haben wir es mit ähnlichen Potentialverhältnissen wie bei CaH zu tun. Daß die Störungen bei CaD vielfach größer als bei CaH sind, kann dadurch erklärt werden, daß die

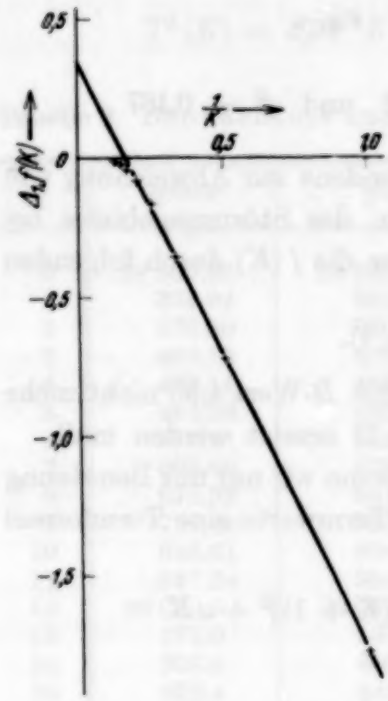


Fig. 5.

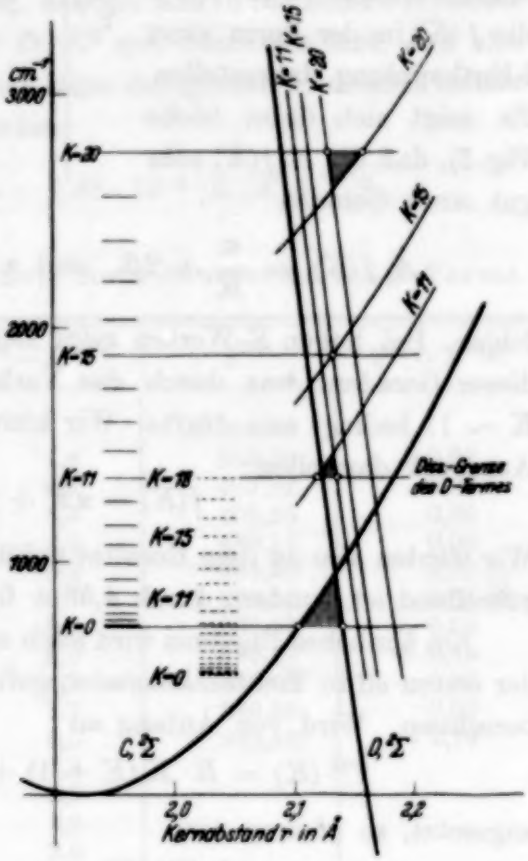


Fig. 6.

Kernschwingungs- und Rotationsniveaus im CaD etwa zweimal so dicht liegen wie im CaH. Die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins einer Störung, die kurz gesprochen auf der Bedingung gleicher Energie für dasselbe totale Impulsmoment beruht, wird dadurch etwa viermal größer. Die von Watson beobachteten großen Störungsbeträge, die sich in einer Umwälzung der ganzen Bandenstruktur bei CaD äußern, lassen sich eng mit dieser Erklärungsweise in Übereinstimmung bringen, da der Störungsbetrag resonanzmäßig mit den Termwerten verläuft. Gleichzeitig mit den Frequenzstörungen treten auch große Dublettaufspaltungen der Banden-

[1]) W. W. Watson, Phys. Rev. **47**, 27, 1935.

linien auf, über welche wir in einer folgenden Arbeit näher berichten wollen. In CaH sind keine so ausgesprochenen Resonanzstörungen wie bei CaD zu finden. Es ist aber fraglich, ob der oben angegebene, ungewöhnlich große lineare Term $2{,}22 \cdot K$ wirklich als eine reine l-Entkopplung anzusehen ist, jedenfalls ist sie von solchen Störungen überlagert. Wir können eigentlich nur soviel sagen, daß die Störungen so regelmäßig verlaufen, daß es möglich wird, die gestörten Terme durch eine besondere Termformel T^{II} darzustellen. Die Veränderung des B-Wertes kann mit Hilfe der Potentialkurven dadurch erklärt werden, daß die Kurven in der Nähe des Schnittpunktes deformiert sind, und zwar so, daß der Teil der Potentialkurve des C-Zustandes, der unterhalb $v = 0$ und $K \sim 11$ liegt, nach kürzeren Kernabständen um etwa 0,03 Å verschoben ist. Aus Symmetriegründen müssen wir dann eine entsprechende Verschiebung der Potentialkurve des D-Zustandes erwarten. In den Absorptionsaufnahmen gibt es ein neues Bandensystem, das sich von λ 3600 Å zu längeren Wellenlängen erstreckt. Diese Banden haben eine Struktur, die der Bande bei λ 4900 (II) sehr ähnlich ist. Eine spätere Untersuchung wird hoffentlich darüber Auskunft geben, ob diese Banden als Übergänge aus dem Grundzustand in den Teil des D-Zustandes, der dicht unter dem Schnittpunkt liegt, zu deuten sind. Wenn das der Fall wäre, so könnte man vielleicht über die Lage dieser Potentialkurve etwas Näheres aussagen.

§ 6. Die Linienbreite. Für K-Werte < 11 haben wir nur Resonanzstörungen, aber wenn $K > 11$ wird, treten außerdem Störungen durch Prädissoziation hinzu, die als Ursache der Verbreiterung der Bandenlinien anzusehen ist. Um diese Umstände näher zu untersuchen, wollen wir die Potentialkurven des C- und D-Zustandes nach der Methode von Morse[1]) aufzeichnen. Es ist

$$V(r) = D \cdot e^{-a(r-r_e)} \cdot (e^{-a(r-r_e)} - 2), \quad \text{wo} \quad a = 0{,}2454 \cdot \sqrt{\mu \cdot \omega_e \chi_e}.$$

Die Konstanten sind mit Benutzung folgender Werte (cm^{-1}) berechnet:

	D	B_e	$\omega_e \cdot \chi_e$
C-Zustand	18 000	4,63	22
D-Zustand	7 000	2,50	33

Im D-Zustand ist B_v durch die Gleichung

$$B_v = B_e - \alpha(v + \tfrac{1}{2})$$

[1]) Ph. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.

zu berechnen. Im C-Zustand gibt es nur eine Rotationsanalyse für $v = 0$. Mit Hilfe der empirischen Relation von Birge $\alpha = 2\, x_e\, B_e/1{,}4$ wird $\alpha \sim 0{,}10\ \mathrm{cm}^{-1}$ geschätzt. Mit Benutzung von $B_0 = 4{,}58$ wird dann $B_e \sim 4{,}68$. In die Fig. 6 sind nur die Teile der Potentialkurven in der Nähe des Schnittpunktes eingezeichnet. Zu diesen Grundkurven $V(r)$ (dicker ausgezogen) sind jetzt nach Oldenberg[1]) die Rotationspotentiale

$$T_r = \frac{r_e^2}{r^2} \cdot B_e (K + \tfrac{1}{2})^2$$

für $K = 11$, 15 und 20 addiert. Auch die totale Energie des Moleküls in diesen drei Rotationszuständen ist im C-Niveau ($v = 0$) eingezeichnet worden. In vertikaler Richtung werden die Kurvenscharen des C- und D-Zustandes durch die ν_0-Linien $\nu_{0\,C} = 28353\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $\nu_{0\,D} = 22525\ \mathrm{cm}^{-1}$ gegeneinander festgelegt. Die in der Fig. 6 schraffierten Flächen geben diejenigen Potentialbereiche an, die für die Wahrscheinlichkeit[2]) eines Überganges des Moleküls aus dem Zustand C nach D oder umgekehrt, maßgebend sind. Solange die totale Energie des C-Terms unterhalb der Dissoziationsgrenze des D-Terms liegt, bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Termen aus. Es kommen hier nur Resonanzstörungen vor, und die Bandenlinien sind scharf. Wir müssen also der Dissoziationsgrenze des D-Terms dieselbe Energie zuschreiben wie $v = 0$, $K = 11$ in dem C-Term. Die Energiedifferenz zwischen diesem Niveau und der Gleichgewichtslage des D-Terms läßt sich dann in folgender Weise berechnen: $\nu_{e,C} - \nu_{e,D}$ + Nullpunktsschwingung + Rotationsenergie ($K = 11$) = 5670 + 720 + 590 = 6980 cm^{-1}, in guter Übereinstimmung mit der aus den drei ersten Kernschwingungsniveaus des D-Terms extrapolierten Dissoziationsenergie 7000 cm^{-1}.

Auch in CaD werden diese Verhältnisse gut bestätigt. Nach Watson[3]) brechen die Serien in Tiefdruckemission bei $R(17)$ und $P(19)$ ab. Die mit Benutzung des ϱ^2-Wertes $\mu_{\mathrm{CaH}}/\mu_{\mathrm{CaD}} = 0{,}513$ geschätzten Rotationsterm und Nullpunktsschwingung des CaD sind in Fig. 6 gestrichelt eingetragen. Es zeigt sich, daß $T(18)$, $v = 0$ im C-Term auch in gleicher Höhe wie die Dissoziationsgrenze des D-Terms liegt.

Mit Hilfe der Potentialkurve können wir den Störungsverlauf im Einzelnen verfolgen. Der Potentialberg wird von $K = 11$ ab allmählich kleiner und nimmt bei $K \sim 15$ den Wert 0 an. Die Überlagerung der beiden Wellen-

---

[1]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **56**, 563, 1929. — [2]) R. W. Gurney u. E. W. Condon, Phys. Rev. **33**, 127, 1929. — [3]) W. W. Watson, Phys. Rev. **47**, 27, 1935.

funktionen, die die Lagen der Kerne im C- und D-Zustand darstellen, wird hier besonders groß, weshalb eine maximale Unschärfe der Bandenlinien eintreten muß, ein Ergebnis, das mit den Beobachtungen in guter Übereinstimmung steht. Wenn wir zu höheren K-Werten gehen, wird die Schwelle immer größer, die äußeren Wendepunkte der Kerne des C-Zustandes und die inneren des D-Zustandes rücken auseinander und die Linien müssen schärfer werden, was auch auf der Photometerkurve Fig. 2 zu sehen ist.

Die zwei oberen Störungsgebiete bei $K = 22$ und 28 dürften jetzt in derselben Weise wie bei $K = 11$ durch die Einwirkung von benachbarten Elektronenzuständen verursacht sein. Bis jetzt sind keine Übergänge zu diesen Zuständen beobachtet. Es würde vielleicht möglich sein, diese neuen Terme nach höheren Kernabständen in dem Gebiete des D-Terms weiter zu verfolgen, indem wir sie als Ursache der starken Störungen bei höheren K-Werten der D-Banden auffassen (II). Diese Störungen können jedoch ebenso gut durch die B- oder A-Terme verursacht sein.

Kronig[1]) hat eine Formel aufgestellt, die die Linienbreite $\Delta\nu$ in quantitative Beziehung zu den Potentialschwellen setzt. Es ist

$$\Delta\nu = \frac{h\cdot\nu}{4\pi}\cdot e^{-\beta},\quad \beta = \frac{4\pi}{h}\oint\sqrt{2\mu\,(W(r)-E)}\,\mathrm{dr}.$$

Im Rotationsniveau $K = 15$ ist $\beta \sim 0$, und daraus wird $\Delta\nu \sim 50\,\mathrm{cm}^{-1}$, ein Wert, der etwa zehnmal größer ist als die beobachtete Halbwertsbreite (Tabelle 1). Die Kronigsche Formel ist also auf diese extremen Verhältnisse nicht anwendbar.

Herr Prof. Dr. E. Hulthén hat an dem Bau des Ofens tätigen Anteil genommen. Außerdem bin ich ihm für viele wertvolle Ratschläge während der vorliegenden Untersuchung großen Dank schuldig.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, April 1935.

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **62**, 300, 1930.

Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Legierungen.

II. CuBe, NiO und $AuCu_3$ (statistische und geordnete Phasen).

Von **R. Smoluchowski**, z. Z. in Groningen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1935.)

Es werden weitere Experimente zur Prüfung der im ersten Teil dieser Arbeit gegebenen und im Falle der γ-Legierungen bestätigten Methode zur Berechnung der Feinstruktur von Röntgenabsorptionskanten in komplizierten Fällen beschrieben. Kristalle mit *einfachem Gitter*, aber sehr *verschiedenen Atomnummern* der Bestandteile werden untersucht. Die Resultate sind im Einklang mit der Theorie und werden näher diskutiert. Beim Vergleich der Messungen an CuBe mit β-Messing kommt der große Einfluß der *Atomnummer* zum Ausdruck. Bei NiO zeigt sich, daß der *Bindungscharakter* des Gitters weiter von der Hauptkante, also für höhere Elektronenenergien, keine Rolle mehr spielt. Zuletzt wird der Einfluß des *Ordnungsgrades* der Atome im Kristall auf die Feinstruktur näher besprochen und im Falle von $AuCu_3$ untersucht.

Im ersten Teil dieser Arbeit[1]) wurde über eine Methode zur Berechnung der Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten auf Grund der Kronigschen Theorie im Falle von komplizierter Gitterstruktur und von sehr verschiedenen Atomnummern der Bestandteile des Kristalls sowie über die zu ihrer Prüfung durchgeführten Untersuchungen an einigen γ-Legierungen berichtet. Die experimentellen Resultate bestätigen in diesem Falle die Theorie. Hier sollen weitere Experimente beschrieben und eingehend auf Grund der theoretischen Betrachtungen diskutiert werden. Uns interessiert hier besonders der Einfluß der Atomnummer der Elemente auf die Feinstruktur der Kanten und nicht so sehr die Rolle der Struktur des Kristallgitters selbst, da diese, wie schon früher gezeigt, durch die Theorie sehr befriedigend wiedergegeben wird. Wir wählen deshalb Kristalle von einfachem Gittertypus und mit Elementen von möglichst verschiedenen Atomnummern.

1. CuBe. Von den wenigen Legierungen, deren Bestandteile sehr verschiedene Atomnummern haben, scheint Kupfer-Beryllium am einfachsten hergestellt und untersucht werden zu können. Die Legierung wurde aus reinen Metallen bereitet und später quantitativ analysiert [wegen der Einzelheiten der experimentellen Methode möge auf die früheren Veröffentlichungen verwiesen werden[2])]. Diese Legierung kristallisiert im

[1]) R. Smoluchowski, ZS. f. Phys. **94**, 775, 1935; im weiteren als I zitiert. — [2]) D. Coster u. R. Smoluchowski, Physica **2**, 1, 1935; R. Smoluchowski, Diss. Groningen 1935.

kubisch körperzentrierten Gitter vom CsCl-Typus, so daß jede Atomsorte ein einfaches kubisches Gitter bildet. Wären die beiden Elemente benachbart, so hätten wir es mit dem Falle des Gitters von β-Messing oder α-Eisen zu tun; bei Vernachlässigung z. B. der Be-Atome könnten wir dagegen eine Feinstruktur, die einem einfachen kubischen Gitter entspricht, erwarten. Dieser Umstand ermöglicht einen interessanten Vergleich, der weiter unten durchgeführt wird. Die theoretischen Berechnungen der Feinstruktur fanden nach der in I beschriebenen Methode statt, und zwar nach der Formel (5), wobei einfachheitshalber von dem Faktor $1/g^2$ sowie von der Abhängigkeit der Größe F_j von g und Z_j abgesehen wurde. Die ersten zwei Vernachlässigungen wurden schon in I begründet; daß man auch den Einfluß von Z_j auf F_j außer Betracht lassen kann, liegt darin, daß er, wie öfters geprüft, weit unterhalb der Fehlergrenzen liegt. Für CuBe werden wir dies gleich zeigen.

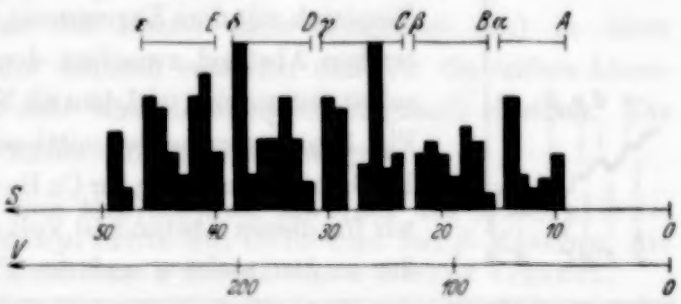


Fig. 1. Diagramm der Bragg schen Reflexionen des CuBe.

In einem kubisch körperzentrierten CsCl-Gitter sind für Kristallflächen, für welche $\alpha+\beta+\gamma$ gerade ist, die Fourier-Koeffizienten V_g größer als bei ungeradem $\alpha+\beta+\gamma$. Das Intensitätsverhältnis der „geraden" und „ungeraden" Reflexionen, das durch den Ausdruck

$$\frac{\text{gerade}}{\text{ungerade}} \sim \left[\frac{Z_{Cu}(1-F_{Cu})+Z_{Be}(1-F_{Be})}{Z_{Cu}(1-F_{Cu})-Z_{Be}(1-F_{Be})}\right]^2, \tag{1}$$

der vom $g^2 = S/d^2$ (mit $S = \alpha^2+\beta^2+\gamma^2$) abhängt, gegeben ist, wurde für $S = 10$ bis 40 berechnet, was beinahe dem ganzen experimentell untersuchten Gebiet der Feinstruktur entspricht. Die zur Berechnung gebrauchten numerischen Daten waren dieselben, welche man aus Hartreeschen Feldern bekommt. Die Intensität für „ungerade" Flächen ergab sich zu ungefähr 60% der der „geraden". Dies Verhältnis ändert sich zwischen $S = 10$ und 40 um nicht mehr als 3%, wodurch die gemachte vereinfachende Annahme gerechtfertigt wird. Aus der Formel (2) in I läßt sich der minimale Wert S_0 berechnen, für welchen eine Diskontinuität des Absorptionskoeffizienten noch entstehen kann Bei CuBe ergibt sich $S_0 = 10$. In Fig. 1 ist für jeden S-Wert ein schwarzer Streifen eingezeichnet, dessen Breite konstant, gleich 2, und dessen Höhe proportional der berechneten Intensität

ist. Die einzelnen Gruppen der Schwärzung lassen sich hier sehr leicht trennen und ihre Häufungspunkte berechnen. Wegen der großen Anzahl nahe beieinander gelegener starker Reflexionen kann man keine ausgesprochene Feinstruktur der Kanten erwarten; auch die kleine Gitterkonstante wirkt im selben Sinne, da die Feinstruktur dadurch über einen größeren Frequenzbereich ausgebreitet wird. Daß dies der Fall ist, zeigt Fig. 2, wo die Photometerkurve der Cu*K*-Absorptionskante des CuBe reproduziert ist.

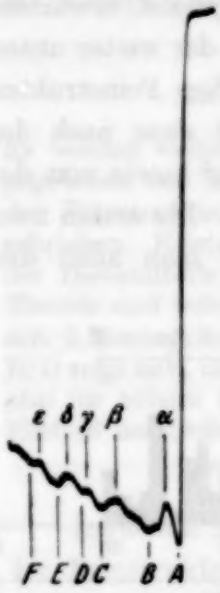


Fig. 2. Cu *K*-Absorptionskante des CuBe.

Nach der Kronigschen Theorie fällt jede Gruppe der Braggschen Reflexionen zwischen ein Minimum der Absorption an der kurzwelligen Seite und ein Maximum an der langwelligen Seite (siehe I, S. 776). Für einen Vergleich mit dem Experiment muß man noch den energetischen Abstand zwischen dem Niveau, das der Kante selbst entspricht, und dem als Null in der Energieskale der Fig. 1 angenommenen mittleren Gitterpotential kennen. Da die nötigen Daten für CuBe nicht bekannt sind, haben wir für diesen Abstand 10 Volt angenommen, einen Wert, der in den meisten anderen Fällen gefunden wird. Die um diese 10 Volt vergrößerte Lage der Mittelpunkte der Fluktuationspaare (Minimum und Maximum in der Feinstruktur) und die aus Fig. 1 berechneten theoretischen Werte der Häufungspunkte sind in Tabelle 1 gegeben. Wir sehen, daß für höhere Energien die Übereinstimmung sehr befriedigend ist, in der Nähe der Hauptkante dagegen die theoretischen Werte zu hoch liegen, was man auch erwarten darf[1]).

Tabelle 1. Theoretische und experimentelle Lagen der Diskontinuitätsgruppen bei CuBe.

	Experiment	Theorie		Experiment	Theorie
$A-\alpha$	36	65	$D-\delta$	180	184
$B-\beta$	92	100	$E-\varepsilon$	220	223
$C-\gamma$	146	143			

Es ist lehrreich, einen Vergleich mit β-Messing zu machen, das in demselben Gitter kristallisiert, wo aber die Be-Atome durch Zn-Atome ersetzt sind. Wie aus früheren Untersuchungen[2]) bekannt, stimmen die Lagen der entsprechenden Schwankungen der Feinstruktur im β-Messing und α-Eisen

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **75**, 191, 1932. — [2]) D. Coster u. R. Smoluchowski, l. c.

gut überein. Aus diesem Grunde sind die in Tabelle 2 gegebenen Werte für β-Messing bei höheren Energien durch α-Eisen ergänzt. Wie man aus einem Vergleich mit den Voltabständen der einzelnen Fluktuationen des Absorptionskoeffizienten bei CuBe sieht, läßt sich keine Zuordnung der beiden Feinstrukturen durchführen. Dies bedeutet, daß die Änderung einer Atomsorte von der Atomnummer $Z = 29$ zu $Z = 4$ einen großen Einfluß auf die Feinstruktur der Absorptionskante ausübt. In dem letzten Falle weicht die Feinstruktur von derjenigen eines einfachen kubischen Gitters nicht viel ab, da, wie man rechnerisch geprüft hat, die Lagen der Häufungspunkte der Diskontinuitäten in dem Grenzfalle des Verschwindens der Be-Atome nicht mehr als 0,7 Volt von denen in Tabelle 1 abweichen, was ganz vernachlässigbar ist. Es möge betont werden, daß wir es hier mit einer Änderung der Feinstruktur der Kante eines Elementes (Cu) in einer Legierung zu tun haben, die dadurch entsteht, daß wir die andere Atomsorte durch eine dritte mit sehr verschiedener Ordnungszahl ersetzen. Die Methode der Berechnung findet eine gute Bestätigung.

Tabelle 2. Voltabstände der Minima und Maxima des Absorptionskoeffizienten von der Hauptkante bei CuBe und bei β-Messing, die letzteren reduziert und durch Werte des α-Eisens ergänzt.

	CuBe		β-Messing α-Eisen (reduziert)		CuBe		β-Messing α-Eisen (reduziert)
A	18	A	16	D	161	D	119
α	34	α	28	δ	180	δ	134
B	58	B	49	E	198	ϵ	162
β	106	β	68	ε	222	E	193
C	127	C	89	F	230	ζ	236
γ	144	γ	99			F	280

2. NiO. Die Untersuchungen von Coster und Klamer[1]) u. a. über die Feinstruktur der Absorptionskanten von Ionenkristallen zeigten einen bedeutenden Unterschied zwischen der Anion- und der Kationkante. Als Ursache wurde der Ionencharakter des Gitters angenommen. Es ist aber zu erwarten, daß der Unterschied zwischen dem Potentialfeld in der Nähe eines Anions und eines Kations weniger Einfluß auf die höher gelegenen Zonen haben wird und daß vielleicht die diesen Zonen entsprechenden Schwankungen in der Absorption der Kronigschen Theorie (d. h. ohne Berücksichtigung des Ionencharakters) genügen werden. Es wurde NiO untersucht, weil für die bis jetzt gebrauchten Alkalihalogenide die beobachtbare Feinstruktur sich nicht weiter als bis 50 Volt von der Hauptkante erstreckt,

[1]) D. Coster u. G. H. Klamer, Physica **1**, 145, 1934.

was für einen richtigen Vergleich zu wenig ist. Da der Fourier-Koeffizient mit Z zunimmt, dehnt sich bei schwereren Elementen die Feinstruktur über einen breiteren Bereich aus. NiO hat eine ziemlich kleine Elementar-

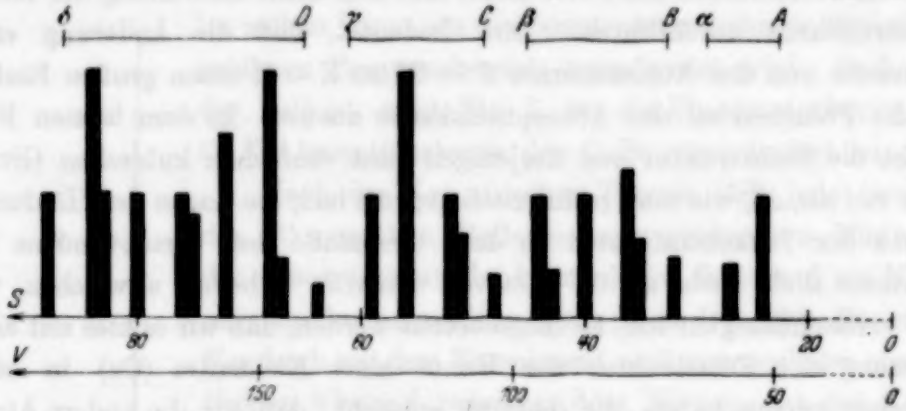


Fig. 3. Diagramm der Braggschen Reflexionen des NiO.

zelle, was hier ein Vorteil ist, und außerdem ermöglicht der merkliche Unterschied zwischen den Atomnummern von Nickel und Sauerstoff einen interessanten Vergleich mit anderen Gittern. NiO kristallisiert nämlich in einem NaCl-Gitter, in welchem jede Atomsorte ein kubisch flächenzentriertes Gitter einnimmt. Da die beiden Bestandteile ziemlich verschiedene Atomnummer haben, können wir erwarten, daß, wenn man von dem Ionencharakter des Kristalls absehen kann, die Ni-Feinstruktur derjenigen eines reinen flächenzentrierten Kristalls, z. B. Kupfer, ähnlich wird.

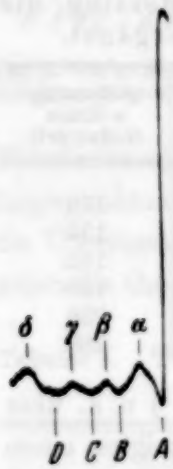


Fig. 4. Ni K-Absorptionskante des NiO.

Die Berechnungen wurden unter der Annahme, daß der Ionencharakter des Gitters in größeren Abständen von der Hauptkante keine Rolle mehr spielt, so durchgeführt, wie es z. B. bei CuBe geschehen ist. Wir können aus der Formel (5) in I sehen, daß für das NaCl-Gitter nur Flächen mit „ungemischten" Indizes, d. h. mit α, β, γ alle gerade oder ungerade, zu Reflexionen Anlaß geben. Bei NiO beträgt die Intensität der geraden Reflexionen nur 27% derjenigen der ungeraden Reflexionen. In Fig. 3 sind die Braggschen Reflexionen, welche im Abstand bis zu 200 Volt von der Hauptkante bei NiO vorkommen, in der üblichen Weise eingezeichnet. Man kann leicht die Ähnlichkeit mit dem Diagramm für reines Kupfer (das z. B. in Fig. 5a gegeben ist) sehen.

Die Photometerkurve der Ni K-Kante des NiO, die in Fig. 4 reproduziert ist, zeigt eine gut ausgesprochene Feinstruktur, deren Voltabstände in der

zweiten Spalte der Tabelle 3 gegeben sind. Für einen Vergleich mit einem flächenzentrierten Gitter sind auch die reduzierten Werte des reinen Kupfers angegeben. Wenn man die Unterschiede zwischen Kupfer- und NiO-Gitter berücksichtigt, so darf man sagen, daß die Übereinstimmung gut ist. In Tabelle 4 sind die theoretischen und experimentellen Lagen der Gruppen von Diskontinuitäten bei NiO gegeben und stimmen, mit der leicht begreiflichen Ausnahme des $(A - \alpha)$, gut überein. Der Einklang ist sogar besser als bei reinem Kupfer, wo $(D - \delta)$ im Vergleich mit dem theoretischen

Tabelle 3. Voltabstände der Maxima und Minima des Absorptionskoeffizienten von der Hauptkante des Ni in NiO, des reinen Cu (reduziert) und des Ca in CaS (reduziert).

	NiO Ni-Kante	Reines Cu (reduziert)	CaS Ca-Kante (reduziert)
A	13	29	—
α	39	42	42
B	66	62	63
β	82	83	81
C	96	109	97
γ	122	129	124
D	140	167	141
δ	174	189	160

Tabelle 4. Theoretische und experimentelle Lagen der Diskontinuitätsgruppen bei NiO.

	Experiment	Theorie		Experiment	Theorie
$A-\alpha$	35	54	$C-\gamma$	117	119
$B-\beta$	83	84	$D-\delta$	166	164

Wert zu weit von der Hauptkante entfernt liegt. Die Vermutung, daß die Bindungskräfte der Atome größtenteils nur in der Nähe der Hauptkante eine Rolle spielen, wird hierdurch gestützt (siehe weiter unten). Es möge hier betont werden, daß in allen bis jetzt bekannten Fällen, wo die Feinstruktur der Anionkante von der der Kationkante abweicht, die Unterschiede in einem Abstand von der Hauptkante vorkommen, der, auf die Gitterkonstante von NiO reduziert, nicht größer als 80 Volt ist. Die einzige mit dem Falle NiO vergleichbare Untersuchung eines Ionenkristalls ist die des CaS, da dort die reduzierte Feinstruktur sich bei Ca bis 160 Volt, bei S bis 90 Volt von der Hauptkante erstreckt. Es kristallisiert auch in dem NaCl-Gitter, und die reduzierte Feinstruktur kann ohne weiteres mit der des NiO verglichen werden, so wie es in der Tabelle 3 für die Ca-Kante geschehen ist. Die Werte bis 90 Volt sind aus Untersuchungen von Bre-

wington[1]), die anderen aus nicht veröffentlichten Messungen von de Langen[2]) entnommen. Die Lage von C ist ein mittlerer Wert aus den beiden Messungen. Wir sehen, daß die Übereinstimmung mit der Ni-Kante von NiO befriedigend ist. Es ist zu bemerken, daß die Feinstruktur der Ca-Kante und die der S-Kante für Energien kleiner als 70 Volt (reduziert) voneinander abweichen und daß sie für höhere Energien, dort wo die Feinstruktur der Ni-Kante mit den berechneten Lagen übereinzustimmen beginnt, ähnlich zu werden scheinen. Über die Form der einzelnen Schwankungen des Absorptionskoeffizienten kann man nicht viel sagen, wegen des Unterschiedes der Gitterbindung (Ionen-, Metall-) und der äußeren Elektronenschalen, welche stark die Wahrscheinlichkeit der Übergänge beeinflussen, so wie es z. B. in dem Falle des Vergleichs zwischen β-Messing und α-Eisen zu sehen war[3]).

Es scheint, daß die Übereinstimmung der reduzierten Lagen der weiter von der Hauptkante entfernten Feinstruktur in Ionen- und Metallkristallen auf folgendem Umstand beruht: In Ionenkristallen bilden die Elektronen der Anionen und Kationen Systeme, die durch Zwischenräume von kleiner Elektronendichte getrennt sind, wobei die zwischen den Ionen wirkenden Kräfte hauptsächlich elektrostatische Anziehungskräfte sind. In Metallen dagegen haben wir es mit Wechselwirkung zwischen elektropositiven Zentren in den Gitterpunkten und dem Elektronensystem als ganzem zu tun. Wir sehen, daß für unsere Probleme die Unterschiede zwischen Ionen und Metallkristallen hauptsächlich in dem Verhalten der Elektronenwolke zum Ausdruck kommen müssen. Da für Elektronenreflexionen bei höheren g-Werten die Elektronendichte (Elektronendichtekoeffizient ϱ_g^E) keine Rolle mehr spielt[4]), wird hier die Feinstruktur durch die Lage und Ladung der Kerne, die unabhängig von dem Bindungstypus sind, bestimmt.

3. Statistische und geordnete Phasen des $AuCu_3$. Es gibt einige Mischkristalle, meistens mit einfachem Verhältnis der Bestandteile, welche in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung entweder eine statistische oder eine geordnete Verteilung der verschiedenen Atomsorten auf die Gitterpunkte des Kristalls haben. Da viele physikalischen Eigenschaften dieser Kristalle und insbesondere der elektrische Widerstand stark von dem Ordnungsgrad abhängen, schien es von Interesse zu sein, die Feinstruktur der Absorptionskanten in dem geordneten und dem ungeordneten Zustand

---

[1]) G. P. Brewington, Phys. Rev. **46**, 861, 1934. — [2]) Ich bin Herrn K. W. de Langen in Groningen für die freundliche Überlassung seiner Resultate zu Dank verpflichtet. — [3]) D. Coster u. R. Smoluchowski, l. c. — [4]) Siehe H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928.

miteinander zu vergleichen. Eine der best bekannten und meist untersuchten Legierungen dieser Art ist eine Gold-Kupfer-Legierung, welche der Formel $AuCu_3$ entspricht[1]). Sie hat, im Vergleich mit anderen Legierungen, den Vorteil, daß der Übergang von der statistischen in die geordnete Phase, oder umgekehrt, keine Änderung des Gitters selbst, so wie es z. B. in AuCu der Fall ist, veranlaßt. Jeder in der Feinstruktur beobachtete Effekt kann also nur durch den Ordnungsgrad verursacht sein. $AuCu_3$ kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Gitter, was einen Vergleich mit reinem Kupfer ermöglicht. Der Übergangspunkt zwischen geordneter und statistischer Phase liegt in der Nähe von 400° C. Die statistische Phase kann aber unterkühlt werden, wobei der Ordnungsgrad von der Abschreckungszeit abhängt[2]). Eine vollkommene Ordnung ist nicht zu erhalten, aber durch längeres Tempern kann man einen bedeutenden Ordnungsgrad erreichen (siehe Bragg und Williams, l.c.), der in Überstrukturlinien zum Ausdruck kommt.

Das Problem der energetischen Verhältnisse für die Elektronen in Mischkristallen ist nicht eingehend untersucht worden. Es scheint aber möglich zu sein, sich einige Vorstellungen im Falle, der hier von Bedeutung ist, zu machen, obwohl viele der Schlüsse für eine direkte experimentelle Prüfung nicht geeignet sind. Wenn einige Atome in der Elementarzelle durch andere ersetzt werden, wird die Lage der höheren verbotenen Zonen im Energiespektrum der Elektronen (siehe I) nicht geändert, aber es entstehen neue Zonen, welche dem Auftreten der Überstrukturlinien entsprechen. Im Falle, daß diese neuen Zonen zu starken Reflexionen Anlaß geben, können die Diskontinuitätsgruppen verschoben werden. In Abhängigkeit von den äußeren Elektronenschalen, den optischen Niveaus und der relativen Anzahl der verschiedenen Atome werden die unteren Gitterniveaus und insbesondere die Zone der Leitungselektronen geändert. Die Vergrößerung des mittleren Abstandes zwischen gleichen Atomen verkleinert die Resonanzbreite der Zustände der stärker gebundenen Elektronen.

Bei statistischem Auftreten der verschiedenen Atomsorten im Kristallgitter entstehen keine neue Zonen, sondern die gewöhnlichen sind gestört.

---

[1]) N. S. Kurnakow, S. Zemczuzny u. H. Zasedatelew, Journ. Inst. Metals **155**, 305, 1916; C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. **78**, 439, 1925; **82**, 449, 1927; G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, ebenda **86**, 291, 1928; W. L. Bragg u. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 699, 1934; G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **67**, 507, 1931. — [2]) Für die freundliche Überlassung der geordneten Phase des $AuCu_3$ bin ich Herrn Prof. Borelius und Dr. J. O. Linde in Stockholm zu bestem Dank verpflichtet. Die experimentellen Einzelheiten und insbesondere die Wärmebehandlung und Bereitung der statistischen Phase sind in R. Smoluchowski, Diss. Groningen 1935 eingehend beschrieben.

Wenn man mit Nordheim[1]) die Unterschiede zwischen den Atomen als ein Störungspotential auffaßt, so zeigt sich, daß in solchen Fällen Übergänge zwischen Gitterniveaus entstehen, was eine Verkürzung der Lebensdauer und freien Weglänge der Elektronen zur Folge hat. Anders ausgedrückt, werden Intensität und Phase der Streuwellen im allgemeinen für die verschiedenen Atomsorten verschieden, und der zu den Gitterzonen Anlaß

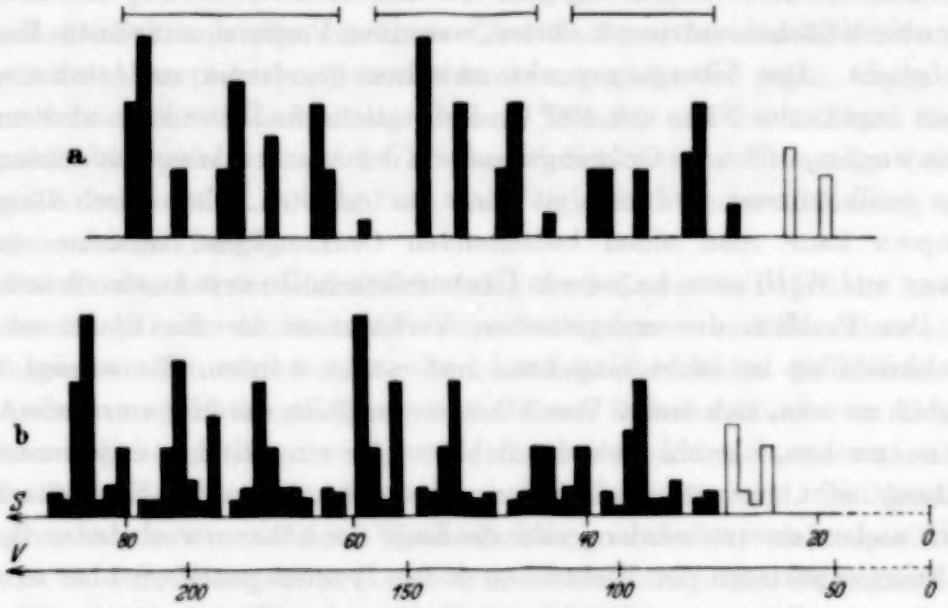


Fig. 5. Diagramm der Braggschen Reflexionen des $AuCu_3$:
a) statistische, b) geordnete Verteilung der Atome im Kristallgitter; [a) wie bei reinem Kupfer.]

gebende Interferenzeffekt wird infolge der verschiedenen Umgebung jedes Atoms unregelmäßig. Aus diesem Grunde werden die Zonen breiter und weniger scharf begrenzt. Ein Vergleich der Absorptionskanten eines geordneten Kristalls (mit starken Überstrukturlinien) und eines statistischen Kristalls könnte einige Unterschiede in der Lage der Schwankungen und vor allem in dem Typus der Maxima zum Ausdruck bringen. Wegen der Tatsache, daß vollkommene Ordnung sowie Unordnung (durch Abschrecken) nicht zu erreichen ist, müssen die hier angedeuteten Effekte weniger ausgesprochen werden.

In der geordneten Phase des $AuCu_3$ haben die Überstrukturreflexionen, nach der gewöhnlichen Methode berechnet, nur 10% der Intensität der übrigen Reflexionen, wie in Fig. 5a und b zu sehen ist. Die Lage der Häufungspunkte bleibt also bei Änderung des Ordnungsgrades praktisch

[1]) L. Nordheim, Ann. d. Phys. 9, 641, 1931; auch A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handbuch der Physik XXIV/2, Kap. 3.

ungeändert und muß außerdem der bei reinem Kupfer sehr ähnlich sein. In Fig. 6a und b sind die Photometerkurven und in Tabelle 5 die Voltabstände gegeben. Wie erwartet, ist kein Unterschied in der Lage der einzelnen Fluktuationen zu beobachten. Die Form dagegen zeigt in einigen Fällen reelle Änderungen, insbesondere beim Maximum δ, welches deutlich im Falle des statistischen Kristalls verdoppelt ist und demselben doppelten Maximum in reinem Kupfer entspricht[1]). Die Ähnlichkeit mit der Kante des reinen Kupfers ist sehr leicht zu sehen. Um dies und vor allem die kleinen Unterschiede in der unmittelbaren Nähe der Kante zu verstehen, muß man beachten, daß in Kupfer und Gold die äußeren Elektronenschalen und Valenzelektronen einander ähnlich sind. Beim Vergleich von β-Messing mit α-Eisen wurde früher ein Fall angetroffen, in dem sich gerade unter ähnlichen Umständen große Unterschiede in der Form der Maxima und Minima zeigten. Dies wurde mit dem großen Unterschiede der äußeren Elektronenhülle der betreffenden Elemente erklärt.

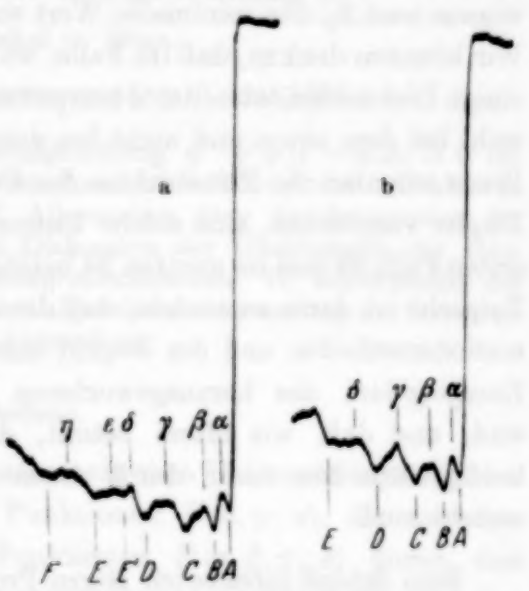


Fig. 6. Cu K-Absorptionskante des $AuCu_3$: a) statistische, b) geordnete Verteilung der Atome im Kristallgitter.

Tabelle 5. Voltabstände der Minima und Maxima des Absorptionskoeffizienten von der Hauptkante bei $AuCu_3$ und reinem Cu (reduziert).

	$AuCu_3$		Reines Cu (reduziert)		$AuCu_3$		Reines Cu (reduziert)
	geordnet	statistisch			geordnet	statistisch	
A	15	14	—	E'	—	174	175
α	26	26	25	ε	—	187	186
B	40	39	38	E	212	213	210
β	56	51	54	η	—	245	240
C	81	80	78	F	—	293	285
γ	109	108	103				
D	143	143	138				
δ	171	161	162				

Zuletzt möge noch auf eine Tatsache, welche die unmittelbare Umgebung der Hauptkante betrifft, aufmerksam gemacht werden. Nach der Kronig-

schen Theorie spielen in dem Phänomen der Feinstruktur nur diejenigen Flächen eine Rolle, welche im Phasenraum außerhalb der besetzten Elektronenzustände liegen. Die minimale Energie nimmt also mit N, der Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle, zu und ist durch die Formel (2) in I gegeben, woraus man S_0, den minimalen Wert von $S = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2$, berechnen kann. Wir könnten denken, daß im Falle, wo N in zwei Kristallen verschieden ist, einige Diskontinuitäten des Absorptionskoeffizienten in der Nähe der Kante wohl bei dem einen und nicht bei dem anderen Kristall auftreten werden. Wenn wir aber die Feinstruktur der Cu-Kante von $AuCu_3$ und von reinem Kupfer vergleichen, sind solche Unterschiede nicht zu sehen, obwohl S_0 im ersten Falle 29 und im zweiten 24 beträgt (siehe Fig. 5). Die Erklärung dieser Tatsache ist darin zu suchen, daß die in der Theorie gebrauchten Approximationsmethoden und der Begriff einer Braggschen Reflexion in diesem Energiegebiet der herausgeworfenen Elektronen nicht mehr brauchbar sind, und daß, wie öfters betont, die Schwankungen des Absorptionskoeffizienten hier mehr durch Atom- als durch Gittereigenschaften verursacht sind.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. D. Coster für die freundliche Aufnahme in seinem Institut sowie für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse meinen herzlichen Dank aussprechen. Ich möchte auch Herrn Dr. R. de L. Kronig für Rat und Hilfe vielmals danken. Dem Vorstand des Fundusz Kultury Narodowej bin ich für ein Stipendium zu Dank verpflichtet.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Die asymptotischen Lösungen der in der Theorie der radioaktiven α-Emission auftretenden Differentialgleichung [1]).

Von **M. Frenkel** in Wien.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1935.)

Es wird die Integration der Differentialgleichung $y'' + y(1 - \varkappa/x) = 0$ für komplexe $\varkappa$ und x durchgeführt und auf die quantitative Theorie der radioaktiven α-Emission angewendet. Übersicht: I. Allgemeines über die Integration der Differentialgleichung; Aufstellung und Diskussion der Gleichungen der Integrationskurven nebst Einteilung der Integrationsebenen. II. Bestimmung der Integrationswege; die Umlaufsrelationen; eigentliche Auswertung der Integrale und ihre Anwendung.

Einleitung.

Bei vielen physikalischen und mathematischen Untersuchungen spielen die entarteten hypergeometrischen Funktionen $F(\alpha, \gamma; x)$, die aus den gewöhnlichen hypergeometrischen Funktionen $F(\alpha, \beta, \gamma; x)$ durch den Grenzübergang $\beta \to \infty$ mit $x \to x/\beta$ hervorgehen, eine große Rolle. Von den mathematischen Arbeiten über diese Funktion sei die Monographie von A. Kienast[2]) erwähnt. Über ihre praktische Bedeutung bei Problemen der klassischen Physik vgl. man die Arbeit von Webb und Airey[3]). Dort findet sich auch eine erste Tabellierung dieser Funktion. Bekanntlich genügt ferner der radiale Anteil der Schrödingerschen Wasserstoffeigenfunktion einer Gleichung vom Typus der entarteten hypergeometrischen Differentialgleichung

$$xF'' + (\gamma - x)F' - \alpha F = 0.$$

Einen besonders wichtigen Spezialfall bildet $\gamma = 2$. Durch die Transformation

$$F = e^{\frac{x}{2}} \frac{2}{ix} y, \quad \text{wobei} \quad \alpha = 1 + \frac{\varkappa i}{2},$$

erhält man die einfache Form:

$$y'' + y\left(1 - \frac{\varkappa}{x}\right) = 0,$$

---

[1]) Der Umfang der vorliegenden Arbeit ist infolge Raummangels auf ein Drittel der Originalabhandlung verkürzt worden. — [2]) A. Kienast, Denkschriften d. Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft **57**, Abh. 2, 1921. — [3]) H. A. Webb u. J. R. Airey, Phil. Mag. (6), **36**, 129, 1918.

die der folgenden Untersuchung zugrunde gelegt werden soll. Diese Gleichung tritt z. B. bei dem Stabilitätsproblem der Poiseuilleschen Strömung in der Hydrodynamik [1] auf), ferner bei der Berechnung des Transmissionskoeffizienten bei der Thermionenemission [2]), bei dem Problem des radioaktiven α-Zerfalls [3]), sowie bei der anormalen Streuung [4]) der α-Strahlen. Bei allen diesen physikalischen Problemen ist zur genauen Durchrechnung die Kenntnis der asymptotischen Darstellungen der Lösungen bei gleichzeitigem Anwachsen des Parameters $\varkappa$ und des Arguments x und zwar in der ganzen komplexen Ebene erforderlich.

1. Allgemeines über die Integration der Differentialgleichung; Aufstellung und Diskussion der Gleichungen der Integrationskurven nebst Einteilung der Integrationsebene.

§ 1.

Wir wollen uns im folgenden mit der Auflösung der Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}\, x^2} + \left(1 - \frac{\varkappa}{x}\right) y = 0 \tag{1}$$

in der ganzen komplexen Ebene beschäftigen, wobei die unabhängige Veränderliche x und der Parameter $\varkappa$ komplexe Größen sind.

Mit Hilfe der Laplaceschen Transformation und durch den Ansatz:

$$y(x) = \int_C w(z)\, e^{xz}\, \mathrm{d}\, z$$

kommt man zu den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} y_\varkappa^1(x) &= \frac{M}{\pi} \int_{C_1} e^{xz} (z-i)^{\frac{\varkappa i}{2} - 1} (z+i)^{-\frac{\varkappa i}{2} - 1}\, \mathrm{d}\, z^{5}), \\ y_\varkappa^2(x) &= \frac{M}{\pi} \int_{C_2} e^{xz} (z-i)^{\frac{\varkappa i}{2} - 1} (z+i)^{-\frac{\varkappa i}{2} - 1}\, \mathrm{d}\, z, \end{aligned}\right\} \text{wobei } M = \frac{(-1)^{-\frac{\varkappa i}{2}}}{i}, \tag{2}$$

(3)

---

[1]) Th. Sexl, Ann. d. Phys. **83**, 835; **84**, 807, 1927. — [2]) L. W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A), **121**, 626, 1928. — [3]) Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 72, 1929; **81**, 163, 1933. — [4]) E. Guth u. Th. Sexl, ZS. f. Phys. **66**, 577, 1930; vgl. (auch zu 5.) den Bericht von Th. Sexl, Phys. ZS. **35**, 119, 1934. — [5]) Ergibt sich:

wegen $(z^2+1)\frac{\mathrm{d}\, w}{\mathrm{d}\, z} + (2z + \varkappa) w = 0$, aus $w(z) = (z-i)^{\frac{\varkappa i}{2} - 1} (z+i)^{-\frac{\varkappa i}{2} - 1}$

$y_\varkappa^1(x)$ und $y_\varkappa^2(x)$ bedeuten die erste bzw. die zweite partikuläre Lösung unserer Differentialgleichung.

wobei die Integrationswege in der z-Ebene und C_1 und C_2[1]) zweckmäßigerweise nach Fig. 1 gewählt werden.

Durch eine weitere Transformation $z = \operatorname{tg}\tau$ erhält man

$$y_x^1(x) = \frac{1}{i\pi}\int_{L_1} e^{x\operatorname{tg}\tau - x\tau}\,\mathrm{d}\tau = \frac{1}{i\pi}\int_{L_1} e^{x\left(\operatorname{tg}\tau - \frac{\varkappa}{x}\right)}\,\mathrm{d}\tau, \tag{4}$$

$$y_x^2(x) = \frac{1}{i\pi}\int_{L_2} e^{x\operatorname{tg}\tau - x\tau}\,\mathrm{d}\tau = \frac{1}{i\pi}\int_{L_2} e^{x\left(\operatorname{tg}\tau - \frac{\varkappa}{x}\right)}\,\mathrm{d}\tau, \tag{5}$$

$$G_x(x) = \frac{y_x^1(x) + y_x^2(x)}{2}. \tag{6}$$

Dabei bedeutet L_1 und L_2[2]) das Bild von C_1 und C_2 in der τ-Ebene (Fig. 2). Durch Zerlegung erhält man:

$$y_x^1(x) = \frac{1}{i\pi}\int_{L_1} e^{x\,\Re f(\tau)}\, e^{ix\,\Im f(\tau)}\,\mathrm{d}\tau,$$

wobei

$$\operatorname{tg}\tau - \frac{\varkappa}{x}\tau = f(\tau) \tag{7}$$

gesetzt wird. Dieses Integral kann auf eine bekannte Form zurückgeführt werden, wenn der Imaginärteil $\Im f(\tau)$ konstant ist. Daher wählen wir den

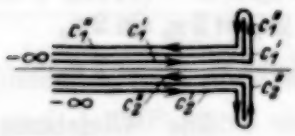


Fig. 1.

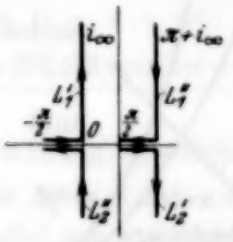


Fig. 2.

Integrationsweg $\Im f(\tau) = \text{const}$, wobei $\Re f(\tau)$ an den Integrationsgrenzen, wie wir später sehen werden, gegen $\pm\infty$ strebt.

Aus $\Im f(\tau) = \text{const}$ und den Cauchy-Riemannschen Gleichungen folgt, daß das Vektorprodukt $[\nabla\,\Re f(\tau), \vec{\mathrm{d}\tau}] = 0$ ist, daß also die Integrationskurve als Gradientenkurve von $\Re f(\tau)$ ist. Aus dieser Eigenschaft, sowie aus der Eigenschaft, daß die Gleichung $\Im f(\tau) = \text{const}$ (wie wir später sehen werden) zwei Kurven liefert, an deren beiden Enden $\Re f(\tau)$ auf der einen Kurve $+\infty$ und auf der anderen Kurve $-\infty$ ist, folgt, daß

[1]) $C_1 = (C_1' + C_1'')$, $C_2 = C_2' + C_2''$) in Fig. 1. — [2]) $L_1 = (L_1' + L_1'')$, $L_2 = (L_2' + L_2'')$ in Fig. 2.

$\Re f(\tau)$ auf jeder der Kurven mindestens einen Extremwert hat, also dort $\left(\frac{\partial \Re f(\tau)}{\partial \tau}\right)_{\tau_0} = 0$ ist. Daraus und aus $\Im f(\tau) = \text{const}$ folgt $f'(\tau_0) = 0$. Somit ist bei $\tau = u + iv$:

$$\frac{\varkappa}{x} = \frac{1}{\cos^2 \tau_0} = \frac{2(\mathfrak{Cof}\, 2v_0 \cos 2u_0 + 1 + i\, \mathfrak{Sin}\, 2v_0 \sin 2u_0)}{(\mathfrak{Cof}\, 2v_0 + \cos 2u_0)^2}. \tag{8}$$

Durch den Ansatz $x = x_0 e^{i\varphi}$ (mit reellem x_0) erhält man für den Fall

$$-\frac{\pi}{2} < \varphi < +\frac{\pi}{2}, \quad \text{daß } \Re\{x f(\tau)\} \to -\infty,$$

sobald $\Re f(\tau) \to -\infty$ ist. Also ist die Integrationskurve zu nehmen, an deren Enden $\Re f(\tau) \to -\infty$ geht. Im Falle $\frac{\pi}{2} < \varphi < \frac{3\pi}{2}$ wird $\Re\{x f(\tau)\} \to -\infty$, wenn $\Re f(\tau) \to +\infty$. Also ist als Integrationskurve die andere Kurve zu nehmen, an deren Enden $\Re f(\tau) \to +\infty$ geht.

§ 2. Aufstellung der Gleichungen der Integrationskurven.

Durch Einsetzen der Ausdrücke (7) und (8) in die Gleichung der Integrationskurve $\Im f(\tau) = \Im f(\tau_0)$ erhält man Gleichung

$$\frac{\mathfrak{Sin}\, 2v}{\mathfrak{Cof}\, 2v + \cos 2u} - ub - va - \Im f(\tau_0) = 0, \tag{9}$$

wobei
$$a = \frac{2\,\mathfrak{Cof}\, 2v_0 \cos 2u_0 + 2}{(\mathfrak{Cof}\, 2v_0 + \cos 2u_0)^2}$$

und
$$b = \frac{2\,\mathfrak{Sin}\, 2v_0 \sin 2u_0}{(\mathfrak{Cof}\, 2v_0 + \cos 2u_0)^2}. \tag{10}$$

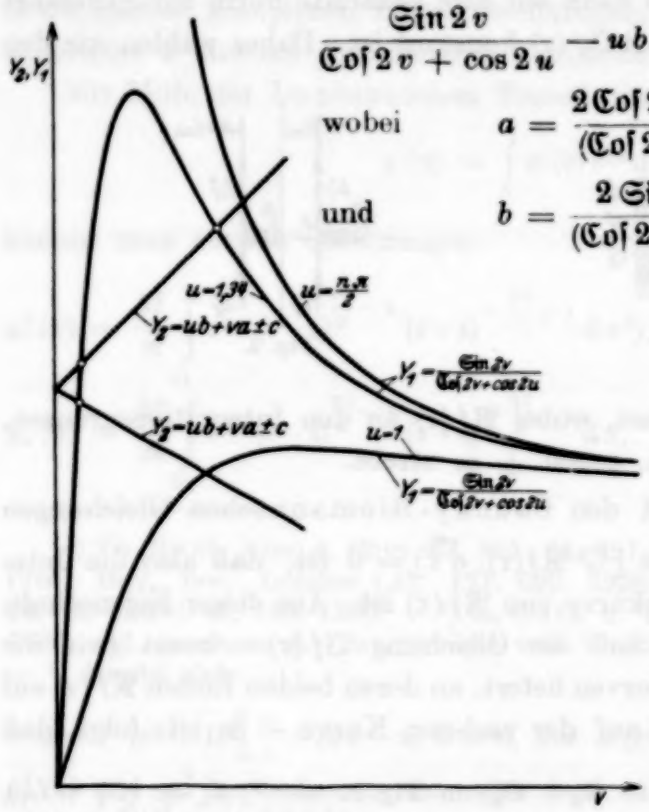


Fig. 3.

Die Gleichung (9) liefert zwei Kurven, die einander senkrecht im Sattelpunkte τ_0 schneiden. Jeder Punkt der τ-Ebene kann ein Sattelpunkt einer Kurve $\Im f(\tau) = \Im f(\tau_0)$ sein.

Aus Gleichung (9) ergibt sich (siehe Fig. 3): Bei den Sattelpunkten des oberen Teiles des Streifens $\left(-\frac{\pi}{2}, +\frac{\pi}{2}\right)$, bei denen $\Im f(\tau_0) > 0$

ist, gehen die zugehörigen Kurven $\Im f(\tau) = \Im f(\tau_0)$ durch beide Punkte $\tau = \pm\frac{\pi}{2} \pm \varepsilon_1 \pm i\,\varepsilon_2$ (Fig. 6).

Die Kurven $\Im f(\tau) = \Im f(\tau_0) < 0$ von den Sattelpunkten des oberen Teiles des Streifens $(0, \pi/2)$ gehen durch den Punkt $\tau = +\frac{\pi}{2} \pm \varepsilon$, während die Kurven von den Sattelpunkten des oberen Teiles des Streifens $\left(-\frac{\pi}{2}, 0\right)$ durch den Punkt $\tau = -\frac{\pi}{2} \pm \varepsilon$ gehen (Fig. 5) [1]).

§ 3. Zerlegung der $-\tau$-Ebene in Gebiete G_1 und G_2 (Fig. 5, 6).

Durch die Verschiedenheit der J = konst-Kurven wird eine Zerlegung der τ-Ebene in zwei Gebiete bestimmt, die mit G_1 und mit G_2 bezeichnet werden sollen. Diese beiden Gebiete G_1 und G_2 werden durch den geometrischen Ort der Sattelpunkte, bei denen $\Im f(\tau) = \Im f(\tau_0) = 0$ ist, getrennt. Dieser geometrische Ort bildet die Grenzkurve $\Im h(\tau) = 0$, wobei

$$h(\tau) = \operatorname{tg}\tau - \frac{\tau}{\cos^2\tau} \tag{11}$$

im Gegensatz zu $f(\tau) = \operatorname{tg}\tau - \frac{\tau}{\cos^2\tau_0}$ ist. Wegen $\Im\, h(-\tau_0) = -\Im h(\tau_0)$ hat der untere Teil des Streifens $\left(-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right)$ eine analoge Grenzkurve (Fig. 4) [2]).

Als Gleichung der Grenzkurve ergibt sich ($\tau = u + iv$):

$$\frac{\mathfrak{Sin}\,2v(\cos 2u + \mathfrak{Cof}\,2v) - u(2\,\mathfrak{Sin}\,2v\sin 2u) - v(2\,\mathfrak{Cof}\,2v\cos 2u + 2)}{(\mathfrak{Cof}\,2v + \cos 2u)^2} = 0. \tag{12}$$

Aus dieser Gleichung folgt die Kurve $\Im h(\tau) = 0$ in Fig. 4, welche bei $\tau = 0$ unter ± 60 und $\pm 120^0$ gegen die reelle Achse geneigt ist. In der Nähe von $\tau = \pm\pi/2$ ist die Kurve angenähert parallel zur imaginären Achse [3]).

Für die anderen Streifen gilt das Analoge (Fig. 4).

Jedes Gebiet G_1 und G_2 zerfällt wieder in je zwei Gebiete $\Re f(\tau_0) \gtrless 0$, deren Grenzkurve $\Re h(\tau) = 0$ ist, das ist der geometrische Ort aller Sattel-

---

[1]) Für den unteren Teil des Streifens $\left(-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right)$ gilt wegen $\Im f(-\tau_0) = -\Im f(\tau_0)$ das Umgekehrte. Allgemein gilt nach Gleichung (9) für $v \ll 1$; $u = \pm\frac{u\pi}{2} + \varepsilon$; außer für $v = 0$, wo $u = \frac{c}{b}$ ist. — Wegen Raummangel mußte der genaue Beweis für den in den Fig. 6 und 5 dargestellten Verlauf der Kurven hier weggelassen werden. Aus dem gleichen Grunde mußten in den folgenden Ausführungen auch die Angaben einiger anderer Beweisführungen unterbleiben. — [2]) Das von der Kurve $\Im h(\tau_0) = 0$ im oberen und unteren Teil eingeschlossene Gebiet ist G_1, das außerhalb liegende G_2. — [3]) Die Gleichung $\Im h(\tau) = 0$ liefert auch die reelle Achse.

punkte, bei der $\Re f(\pm\tau) = 0$ ist. Als Gleichung dieser Grenzkurve ergibt sich

$$\frac{\sin 2u\,(\cos 2u + \mathfrak{Cof}\,2v) - 2u\,\mathfrak{Cof}\,2v\cos 2u - 2u + 2v\,\mathfrak{Sin}\,2v\sin 2u}{(\mathfrak{Cof}\,2v + \cos 2u)^2} = 0. \quad (13)$$

welche in Fig. 4 mit 3 bezeichnet ist, also bei $\tau = 0$ unter ± 30 bzw. ± 150 und 90^0 die reelle Achse schneidet. In der Nähe von $\tau = \pm\frac{\pi}{2}$ schneidet sie unter 45 bzw. 135^0 die reelle Achse.

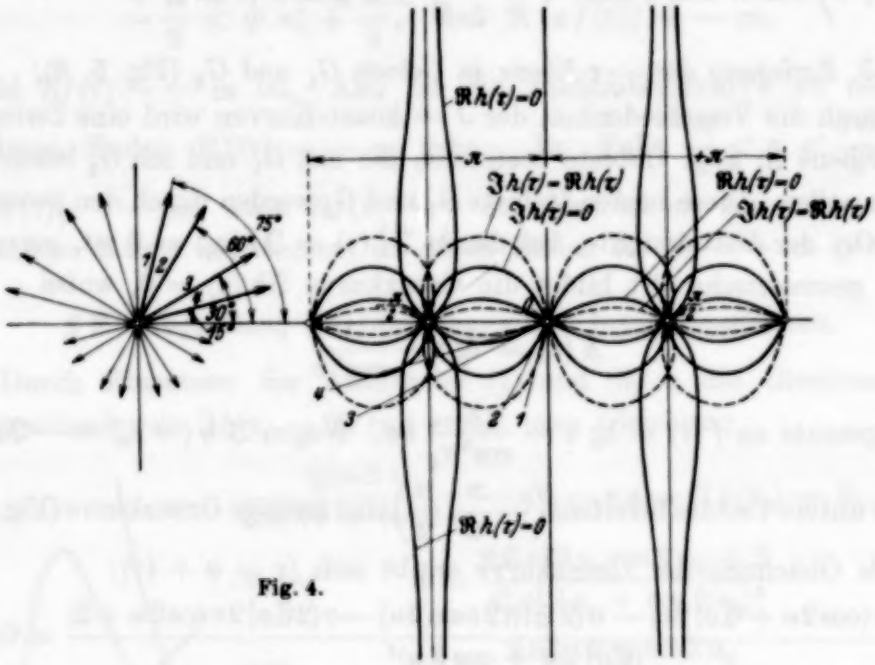


Fig. 4.

Von Bedeutung ist auch der geometrische Ort aller Sattelpunkte, für die $\Re f(\tau_0) = \Im f(\tau_0)$ ist und deren Gleichung

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{Sin}\,2v\,(\mathfrak{Cof}\,2v + \cos 2u - 2u\sin 2u) - \mathfrak{Cof}\,2v\,(2v\cos 2u) - 2v \\ = \mathfrak{Cof}\,2v\,(\sin 2u - 2u\cos 2u) + \mathfrak{Sin}\,2v\,(2v\sin 2u) - 2u \\ + \sin 2u\cos 2u.\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Als Schnittwinkel dieser Kurve mit der reellen Achse ergeben sich ± 15, ± 75, ± 105, $\pm 165^0$ (Fig. 4).

II. Auswertung der Integrale.

§ 1. Bestimmung der Integrationswege für einen bestimmten Bereich.

Wir bestimmen diejenigen Integrationswege für die Integrale, welche $y_\varkappa^1(x)$ und $y_\varkappa^2(x)$ darstellen, unter der Voraussetzung, daß

$$\frac{\varkappa}{x} = \left|\frac{\varkappa}{x}\right| e^{i\mu} \text{ mit } 0 < \mu < \pi \text{ und } \Re(x) > 0 \text{ gilt.}$$

Die Bedingung, daß $0 < \mu < \pi$ ist, bedeutet, weil $\frac{\varkappa}{x} = \frac{1}{\cos^2 \tau_0} = \frac{1}{\cos^2 - \tau_0}$ gilt und wegen der Gleichung (8), daß die Sattelpunkte τ_0 und $-\tau_0$ dieser Integrationskurve im oberen Teil des Streifens $\left(0, \frac{\pi}{2}\right)$ bzw. im unteren Teil des Streifens $\left(-\frac{\pi}{2}, 0\right)$ liegen.

§ 2. Die Umlaufsrelationen.

a) Wir bestimmen $y^2_{\varkappa_1}(x_1)$ und $y^1_{\varkappa_1}(x_1)$ mit $\Re(x_1) < 0$ als Funktion von $y^1_\varkappa(x)$ und $y^2_\varkappa(x)$ mit $\Re(x) > 0$.

b) Wir bestimmen $y^1_{\varkappa_1}(x)$ und $y^2_{\varkappa_1}(x)$ mit $\frac{\varkappa_1}{x} = \left|\frac{\varkappa_1}{x}\right| e^{i\mu_1}$ (wobei $-\pi < \mu_1 < 0$ ist) als Funktion von $y^1_\varkappa(x)$ und $y^2_\varkappa(x)$ mit $\Re(x) > 0$ und mit $\varkappa/x = |\varkappa/x|\, e^{i\mu}$ (wobei $0 < \mu < \pi$ ist).

c) Wir bestimmen $y^1_{\varkappa e^{iq\pi}}(x\, e^{ip\pi})$ und $y^2_{\varkappa e^{iq\pi}}(x\, e^{ip\pi})$ als Funktionen von $y^1_\varkappa(x)$ und $y^2_\varkappa(x)$, wobei wiederum $\Re(x) > 0$ gelten und μ der Bedingung $0 < \mu < \pi$ entsprechen soll.

§ 3. Eigentliche Auswertung der Integrale.

A. Bei Berücksichtigung nur der unmittelbaren Umgebung eines Sattelpunktes.

B. Bei Berücksichtigung von größeren Bereichen der Integrationskurve nach einer neuen Methode.

§ 1. Bestimmung der Integrationswege für einen bestimmten Bereich.

Nun wollen wir zuerst die geeigneten $J = \text{const}$-Kurven finden, die zur Bestimmung von $y^1_\varkappa(x)$ und $y^2_\varkappa(x)$ führen und deren Sattelpunkte τ_0 und $-\tau_0$ im oberen Teile des Streifens $(0, \pi/2)$ und im unteren Teile des Streifens $\left(-\frac{\pi}{2}, 0\right)$ liegen. Mit $\varkappa = |\varkappa|\, e^{i\psi}$ und $x = |x|\, e^{i\varphi}$ gilt

$$\frac{\varkappa}{x} = \left|\frac{\varkappa}{x}\right| e^{i(\psi - \varphi)} = \left|\frac{\varkappa}{x}\right| e^{i\mu} \quad \text{mit} \quad \mu\,(0 < \mu < \pi).$$

a) Wir beginnen mit der Bestimmung der Integrationskurven [für $\Re(x) > 0$], deren Sattelpunkte im Gebiet G_1 liegen (Fig. 5).

Für $\Re(x) > 0$ im Gebiet G_1 muß der Integrationsweg für Auswertung von $y^2_\varkappa(x)$ mit $\tau = \frac{\pi}{2} + \varepsilon_1$ beginnen und mit $\tau = -\frac{\pi}{2} + \varepsilon_1$ enden, da $\Re f(\tau)$ am Anfang und am Ende dieser Kurve $-\infty$ sein soll (Fig. 5).

Die Integrationskurve besteht aus vier Teilen: $L_1'\left(\text{von } \frac{\pi}{2} \text{ bis } -\tau_0+\pi\right)$, L_2' (von $-\tau_0+\pi$ bis $\infty - i\,\infty$), L_2 (von $-\tau_0$ bis $\infty - i\,\infty$) und L_1 $\left(\text{von } -\frac{\pi}{2} \text{ bis } -\tau_0\right)$, wobei der Integrationsweg von $+\frac{\pi}{2}-\varepsilon$ über $-\tau_0+\pi$ bis $\infty - i\,\infty$ und von $\infty - i\,\infty$ über $-\tau_0$ bis $-\frac{\pi}{2}$ geht. Aus Gleichung (9) folgt, daß L_2' und L_2 sich in $\infty - i\,\infty$ schneiden als parallele

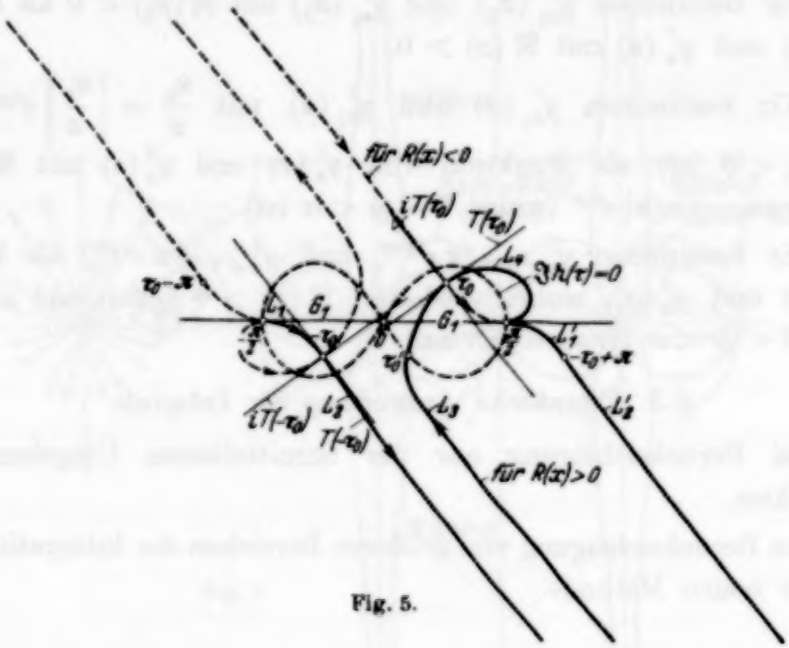


Fig. 5.

Asymptoten[1]). Da dieser Integrationsweg in der z-Ebene nur $-i$ umschließt, ist er zur Auswertung von $y_x^2(x)$ geeignet (Fig. 5a).

$$y_x^2(x) = \frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_1'+L_2'} e^{x f(\tau)}\,d\tau - \frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_1+L_2} e^{x f(\tau)}\,d\tau. \tag{15}$$

Da aber die Zweige $(L_1'+L_2')$ parallel zu (L_1+L_2) und um π verschoben sind, ergibt sich daraus

$$y_x^2(x) = \frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_1+L_2} e^{x f(\tau)}\,d\tau\,(e^{-\pi x}-1)$$

$$= -2e^{-\frac{\pi x}{2}}\,\mathfrak{Sin}\left(\frac{\pi x}{2}\right)\frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_1+L_2} e^{x f(\tau)}\,d\tau. \tag{16}$$

---

[1]) $\lim\limits_{v\to\infty}\dfrac{\mathfrak{Sin}\,2v}{\mathfrak{Cof}\,2v+\cos 2u}=1.$

Der Integrationsweg zur Auswertung von $y_x^1(x)$ besteht als $J = \text{const}$-Kurven, die von $\varkappa/x$ abhängig sind, weil die $J = \text{const}$-Kurve nur durch den Sattelpunkt, bei denen der Wert $\frac{1}{\cos^2 \tau_0} = \frac{1}{\cos^2 -\tau_0} = \frac{\varkappa}{x}$ ist, durchgehen müssen, und somit muß der Integrationsweg von $y_x^1(x)$ nicht konjugiert sein zum Integrationswege von $y_x^2(x)$. Der Integrationsweg für

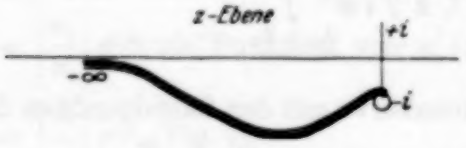


Fig. 5a.

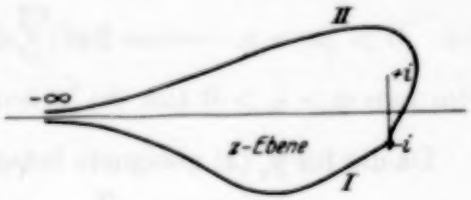


Fig. 5b.

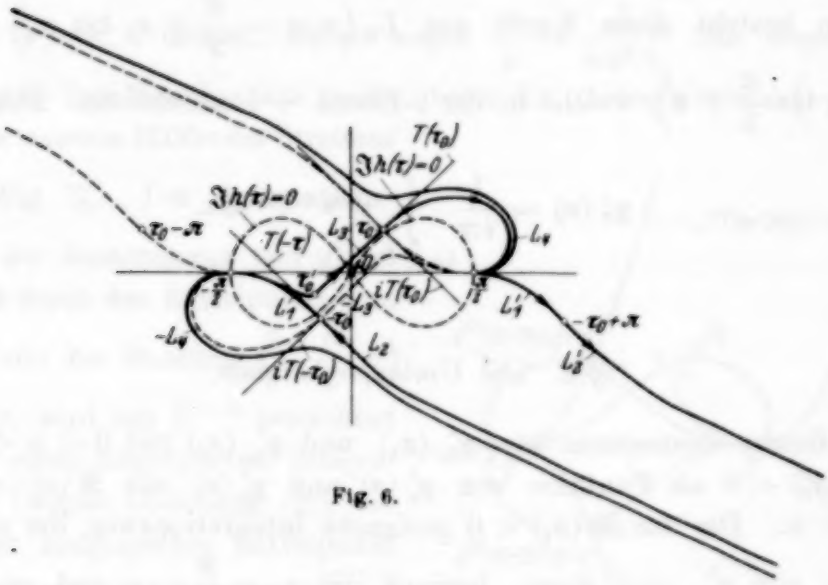


Fig. 6.

$\Re(x) > 0$ muß mit $\tau = -\frac{\pi}{2} + \varepsilon_1 \pm i\varepsilon_2$ beginnen und mit $\tau = \frac{\pi}{2} + \varepsilon_1 \pm i\varepsilon_2$ enden, somit besteht die Kurve aus L_1, L_2, L_3 (von $\infty - i\infty$ bis τ_0) und $L_4\left(\text{von } \tau_0 \text{ bis } \frac{\pi}{2} + \varepsilon\right)$, wobei der Integrationsweg von $-\frac{\pi}{2} + \varepsilon$ über $-\tau_0$ bis $\infty - i\infty$ und von $\infty - i\infty$ über τ_0 bis $\frac{\pi}{2} + \varepsilon$ verläuft. Da dieser Integrationsweg in der z-Ebene nur $+i$ umschließt (Fig. 5b), ist er zur Auswertung von $y_x^1(x)$ geeignet, daraus

$$y_x^1(x) = \int\limits_{L_1 + L_2} e^{x f(\tau)}\, d\tau + \int\limits_{L_3 + L_4} e^{x f(\tau)}\, d\tau \qquad (17)$$

b) *Gebiet G_2.* Die für $y_\varkappa^2(x)$ geeigneten Integrationskurven mit den Sattelpunkten des Gebietes G_2 führen bei derselben Überlegung zu der folgenden Gleichung (Fig. 6):

$$y_\varkappa^2(x) = (e^{-\varkappa\pi} - 1)\frac{1}{i\pi}\int_{L_1+L_2} e^{x\operatorname{tg}\tau - \varkappa\tau}\,d\tau$$

$$= -2e^{-\frac{\varkappa\pi}{2}}\operatorname{Sin}\left(\frac{\varkappa\pi}{2}\right)\frac{1}{i\pi}\int_{L_1+L_2} e^{x\operatorname{tg}\tau-\varkappa\tau}\,d\tau. \qquad (18)$$

Da die für $y_\varkappa^1(x)$ geeignete Integrationskurve mit den Sattelpunkten des Gebietes G_2 bei $\tau = -\frac{\pi}{2}+\varepsilon$ beginnen und bei $\tau = \frac{\pi}{2}+\varepsilon$ enden muß, so besteht diese Kurve aus $L_3\left(\text{von } -\frac{\pi}{2}+\varepsilon \text{ bis } \tau_0\right)$ und L_4 $\left(\text{von } \tau_0 \text{ bis } \frac{\pi}{2}+\varepsilon\right)$, welche in der z-Ebene $+i$ umschließt. Daher

$$y_\varkappa^1(x) = \frac{1}{i\pi}\int_{L_3+L_4} e^{x\operatorname{tg}\tau-\varkappa\tau}\,d\tau. \qquad (19)$$

§ 2. Die Umlaufsrelationen.

a) Zuerst bestimmen wir $y_{\varkappa_1}^1(x_1)$ und $y_{\varkappa_1}^2(x_1)$ mit $0<\mu<\pi$ und mit $\Re(x_1)<0$ als Funktion von $y_\varkappa^1(x)$ und $y_\varkappa^2(x)$ mit $\Re(x)>0$ und $0<\mu<\pi$. Der für $\Re(x_1)<0$ geeignete Integrationsweg, der zur Auswertung von $y_{\varkappa_1}^2(x_1)$ dient, beginnt mit $\tau = \frac{\pi}{2}-\varepsilon$ und endet mit $\tau = -\frac{\pi}{2}-\varepsilon$, da $\Re f(\tau)$ an dieser Stelle $+\infty$ ist und $\Re(x_1)$ kleiner als 0, daher $e^{x_1 f(\tau)}\to 0$ (Fig. 5). Dieser Integrationsweg wird das Spiegelbild bezüglich des Koordinatenursprungs von der Integrationskurve $L_1+L_2+L_3+L_4$ sein, daher in der z-Ebene eine geschlossene Kurve liefern, die $-i$ umschließt, somit zur Auswertung von $y_\varkappa^2(x)$ dient. Hiemit wird der erwähnte Integrationsweg aus $(-L_1)+(-L_2)+(-L_3)+(-L_4)$ bestehen. Wegen $\tau_{(-L_1)} = -\tau_{(L_1)}$ und $-\varkappa = \frac{-x}{\cos^2(\pm\tau_0)}$ ist

$$y_{\varkappa_1}^2(x_1) = -\frac{1}{i\pi}\int_{L_1+L_2} e^{(-x_1)f(\tau)}\,d\tau - \frac{1}{i\pi}\int_{L_3+L_4} e^{(-x_1)f(\tau)}\,d\tau = y_{-\varkappa_1}^1(-x_1).$$

Daher erhalten wir [bei $\Re(x_1) < 0$ und $\Re(x) > 0$]:

$$y^2_{\varkappa_1}(x_1) = -y^1_{\varkappa}(x) = -y^1_{-\varkappa_1}(-x_1), \tag{20}$$

$$y^1_{\varkappa_1}(x_1) = -y^2_{\varkappa}(x) = -y^2_{-\varkappa_1}(-x_1). \tag{21}$$

Die für $y^1_{\varkappa_1}(x_1)$ und $y^2_{\varkappa_1}(x_1)$ geeigneten Integrationskurven in den Sattelpunkten des Gebietes G_2 führen bei derselben Überlegung zu denselben Gleichungen 20 und 21.

b) Wir bestimmen $y^1_{\varkappa_1}(x_1)$ und $y^2_{\varkappa_2}(x_1)$ mit $-\pi < \mu_1 < 0$, wo $\frac{\varkappa}{x} = \left|\frac{\varkappa_1}{x_1}\right| e^{i\mu_1}$ als Funktion von $y^1_{\varkappa}(x)$ und $y^2_{\varkappa}(x)$ mit $0 < \mu < \pi$ und mit $\frac{\varkappa}{x} = \left|\frac{\varkappa}{x}\right| e^{i\mu}$ (Fig. 7).

Die J = const-Kurven, die zur Auswertung von $y^1_{\varkappa_1}(x)$ und $y^2_{\varkappa_1}(x)$ mit $-\pi < \mu_1 < 0$ dienen, haben wegen $\frac{\varkappa}{x} = \frac{1}{\cos^3 \tau_0}$ und wegen der Gleichung (8) ihre Sattelpunkte in der oberen Hälfte des Streifens $\left(-\frac{\pi}{2}, 0\right)$ und in der unteren Hälfte des Streifens $\left(0, \frac{\pi}{2}\right)$ (Fig. 7). Der Integrationsweg, der zur Bestimmung von $y^1_{\varkappa_1}(x)$ dient und durch den Sattelpunkt vom oberen Teile des Streifens $\left(-\frac{\pi}{2}, 0\right)$ durchgeht, wird mit $L^{(-1)}$ bezeichnet und hat einen konjugierten Integrationsweg [wegen Gleichung (9)], der durch den konjugierten Sattelpunkt durchgeht und wird daher mit $\overline{L^{(-1)}}$ bezeichnet.

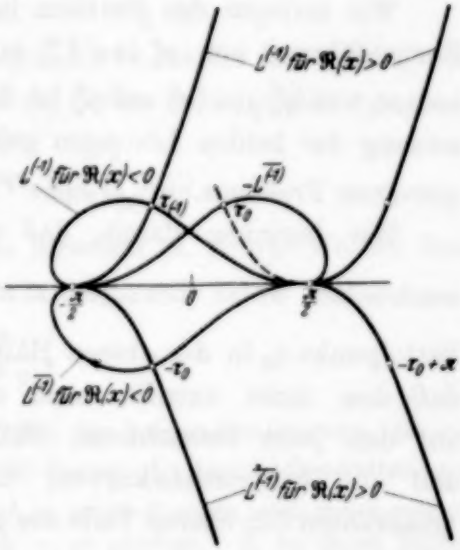


Fig. 7.

$$y^1_{\varkappa_1}(x) = \frac{1}{i\pi} \int_{L^{(-1)}} e^{x\left(\operatorname{tg}\tau - \frac{\varkappa_1}{x}\cdot\tau\right)} \, d\tau. \tag{22}$$

Der Integrationsweg $\overline{L^{(-1)}}$ wird in der z-Ebene eine geschlossene Kurve bilden, die den singulären Punkt $-i$ umschließt (weil der Integrationsweg konjugiert zum Integrationswege $L^{(-1)}$ ist, welcher in der z-Ebene eine geschlossene Kurve bildet, die $+i$ umschließt). Daher dient $\overline{L^{(-1)}}$ zur Auswertung von $y^2_{\varkappa}(x)$. Nun geht der Integrationsweg von $y^2_{\varkappa}(x)$ von $\frac{\pi}{2}$ bis $-\frac{\pi}{2}$, während der Weg $\overline{L^{(-1)}}$ von $-\frac{\pi}{2}$ bis $\frac{\pi}{2}$ geht. Daher

wird der Weg $\overline{L^{(-1)}}$ mit dem entgegengesetzten Richtungssinn zur Auswertung von $y_{\varkappa}^{2}(x)$ dienen. So ist:

$$y_{\varkappa}^{2}(x) = -\frac{1}{i\pi}\int_{\overline{L^{(-1)}}} e^{x\left(\operatorname{tg}\tau - \frac{1}{\cos^2\tau_0}\cdot\tau\right)}\,\mathrm{d}\,\tau. \tag{22a}$$

Wegen:

$$\frac{1}{\cos^2\tau_0}\left(L^{(-1)}\right) = \frac{\varkappa_1}{x} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\cos^2\tau_0}\left(\overline{L^{(-1)}}\right) = \frac{\varkappa}{x} \quad \text{ist:} \quad \left(\overline{\frac{\varkappa_1}{x}}\right) = \frac{\varkappa}{x}. \tag{22b}$$

Aus Gleichung (22), (22a), (22b) folgt:

$$\left(\text{bei } \frac{\varkappa_1}{x} = \left|\frac{\varkappa_1}{x}\right| e^{i\mu_1} \text{ mit } (-\pi < \mu_1 < 0) \text{ und } \frac{\varkappa}{x} = \left|\frac{\varkappa}{x}\right| e^{i\mu} \text{ mit } (\pi < \mu < 0)\right)$$

$$y_{\varkappa_1}^{1}(x) = \overline{y_{\varkappa_1}^{2}(\bar{x})} = \overline{y_{(\varkappa/x)\,\bar{x}}^{2}(\bar{x})}, \tag{23}$$

$$y_{\varkappa_1}^{2}(x) = \overline{y_{\varkappa_1}^{1}(\bar{x})} = \overline{y_{(\varkappa/x)\,\bar{x}}^{1}(\bar{x})}, \tag{24}$$

c) Wir stellen uns die Aufgabe, $y_{\varkappa\, e^{iq\pi}}^{1}(x\,e^{ip\pi})$ und $y_{\varkappa\, e^{iq\pi}}^{2}(x\,e^{ip\pi})$ auf $y_{\varkappa}^{1}(x)$ und $y_{\varkappa}^{2}(x)$ zurückzuführen.

Wir zerlegen das Problem in zwei Teile. Zuerst betrachten wir die Zurückführung von $y_{\varkappa}^{s}(x\,e^{ip\pi})$ auf $y_{\varkappa}^{s}(x)$ bei festgehaltenen $\varkappa$ $(s = 1, 2)$, sodann von $y_{\varkappa\, e^{iq\pi}}^{s}(x)$ auf $y_{\varkappa}^{s}(x)$ bei festgehaltenen x. Durch Zusammensetzung der beiden Lösungen gelangen wir nachher zur Lösung des allgemeinen Problems. $y_{\varkappa\, e^{iq\pi}}^{s}(x\,e^{ip\pi})$ durch $y_{\varkappa}^{s}(x)$.

Wir beginnen damit, daß wir $y_{\varkappa}^{s}(x\,e^{ip\pi})$ durch $y_{\varkappa}^{1}(x)$ und $y_{\varkappa}^{2}(x)$ ausdrücken, wobei vorausgesetzt ist, daß der durch $\frac{\varkappa}{x} = \frac{1}{\cos^2\tau_0}$ bestimmte Sattelpunkt τ_0 in der oberen Hälfte des Streifens $(0, \pi/2)$ liegt. Der Fall, daß dies nicht zutrifft, kann nach den Umlaufsrelationen a) und b) auf den jetzt betrachteten Fall zurückgeführt werden. Wir wissen, daß alle Integrationskurven, die über die Sattelpunkte des ersten Quadranten (im oberen Teile des Streifens $0, \pi/2$) gehen, bei $\Re(x) > 0$ von einem $u = -\frac{\pi}{2} + \varepsilon$ nach einem $u = \frac{\pi}{2} + \varepsilon$ führen. Da auf der Integrationskurve der Wert des Integranden $e^{x\operatorname{tg}\tau - \varkappa\tau}$ im Sattelpunkte τ_0 ein Maximum sein muß [bei $\Re(x) > 0$], ist

$$e^{x\operatorname{tg}\tau - \varkappa\tau} < e^{x\operatorname{tg}\tau_0 - \varkappa\tau_0}. \tag{25}$$

An den Enden der Kurve ist $\operatorname{tg}\tau \to -\infty$ $\left(\text{da } \tau = \mp\frac{\pi}{2} \pm \varepsilon\right)_{v\to 0}$. Damit Gleichung (25) erfüllt ist, muß an den Enden der Kurve

$$\Re(x\,e^{ip\pi}\operatorname{tg}\tau) = \Re(x_0\,e^{i\varphi + ip\pi}\operatorname{tg}\tau) < 0$$

sein[1]) (wo $x_0 = |x|$). Ferner gilt

$$\Re\left(x_0 e^{i(\varphi + p\pi)} \operatorname{tg} \tau\right)_{v \to 0} = \frac{x_0 \cos\varphi \left[\sin(2u - p\pi) + \sin(2u + p\pi)\right]}{4\cos^2 u} < 0.$$

Bei

$$\Re[x f(\tau)] < 0 \quad \text{mit} \quad \varphi\left(-\frac{\pi}{2} < \varphi < \frac{\pi}{2}\right)$$

ist

$$\sin(2u - p\pi) + \sin(2u + p\pi) < 0.$$

Nun ist das erste Glied

$$\sin(2u - p\pi) < 0, \quad \text{wenn} \quad \sin(2u + p\pi) < 0.$$

Damit aber $\sin(2u + p\pi) < 0$ ist, muß gelten[2]):

$$-\pi < 2u + p\pi < 0 \quad \text{oder} \quad \pi < 2u + p\pi < 2\pi,$$

also

$$\left.\begin{aligned} &1. \quad -\frac{(p+1)\pi}{2} < u_1 < -\frac{p\pi}{2}, \\ &2. \quad \frac{(1-p)\pi}{2} < u_2 < \frac{(2-p)\pi}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Auswertung von $y_x^1(x e^{ip\pi})$ *für* $p = -1$ (Fig. 8):

Die für $p = -1$ geeignete Integrationskurve für die Auswertung von $y_x^1(x e^{-i\pi})$ besitzt die Eigenschaft, daß in ihrem Sattelpunkte τ_1

$$\frac{1}{\cos^2 \tau_1} = \frac{\varkappa}{x e^{-i\pi}} = \frac{1}{\cos^2 \tau_0 e^{-i\pi}}$$

gilt [τ_0 liegt in den oberen Hälften des Streifens $(0, \pi/2)$]. Wo bei festgehaltenen $\varkappa$ bei $p = 0$ ist

$$\varkappa = \frac{x}{\cos^2 \tau_0},$$

---

[1]) Wie wir später sehen werden, werden die Integrationskurven, die zur Auswertung von $y^s_{x e^{iq\pi}}(x e^{ip\pi})$ $(s = 1, 2)$ dienen, die hier aufgezählten drei Forderungen erfüllen: 1. Sie sind aus $J = \text{const}$-Kurven zusammengesetzt. 2. An ihren Enden muß $\Re[x f(\tau)]$ nach $-\infty$ streben. 3. In ihren Sattelpunkten gilt:

$$\cos^{-2}(\tau_n) = \frac{\varkappa e^{iq\pi}}{x e^{ip\pi}} = e^{i(q-p)\pi} \cos^{-2}(\tau_0).$$

[2]) Die zu $p = 0$ gehörige Integrationsdauer mit u_A $\left(-\frac{\pi}{2} < u_A < 0\right)$ geht durch τ_0 und endigt mit u_E $\left(\frac{\pi}{2} < u_E < \pi\right)$; diese Integrationskurve wird mit $L(0)$ bezeichnet und $y_x^1(x) = \frac{1}{i\pi} \int_{L^{(0)}} e^{x f(\tau)} d\tau$ mit $\varkappa/x$, wo wegen $\varkappa/x = \cos^{-2}(\tau_0)$, wo τ_0 im oberen Teil des Streifens $(0, \pi/2)$ liegt.

und bei $p = -1$ ist

$$\varkappa = \frac{x\, e^{-i\pi}}{\cos^2 \tau_1} = \frac{x}{\cos^2 \tau_0}.$$

Daraus ist $\cos^2 \tau_1 = e^{-i\pi} \cos^2 \tau_0$ und $\cos \tau_1 = e^{-\frac{i\pi}{2}} \cos \tau_0$.

Nun wollen wir die Lage τ_1 bestimmen.

Aus $\cos \tau_1 = \cos \tau_0\, e^{-\frac{i\pi}{2}}$ mit $\tau_1 = u_1 + iv_1$ (bei $v_1 > 0$) und $\tau_0 = u_0 + iv_0$ bekommen wir:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)}\ \cos u_1 \operatorname{Cof} v_1 = -\sin u_0 \operatorname{Sin} v_0. \\ &\text{b)}\ \sin u_1 \operatorname{Sin} v_1 = \cos u_0 \operatorname{Cof} v_0. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Wir lassen in τ_0 bei festgehaltenen u_0, v_0 von ∞ bis 0 bewegen und bestimmen daraus die jeweilige Lage von u_1.

Bei $v \to \infty$ ist aus Gleichung a) und b) $\operatorname{cotg} u_1 = -\operatorname{tg} u_0$, daraus $u_1 = u_0 \pm \frac{\pi}{2}$; und aus Gleichung (a) wegen $\cos u_1 = -\sin u_0$ ist $u_1 = u_0 + \frac{\pi}{2}$.

Bei $v \to 0$ wird aus Gleichung a) $\cos u_1 \to 0$, daher $u_1 \to \pm \frac{\pi}{2}$; und aus Gleichung (b) ist $\sin u_1 > 0$, daher $u_1 \to +\frac{\pi}{2}$; wegen $\sin u_0 \operatorname{Sin} v_0 > 0$ folgt aus Gleichung (a) $\cos u_1 < 0$ und $\frac{\pi}{2} < u_1 < \pi$. Somit liegt τ_1 im Streifen $\left(\frac{\pi}{2}, u_0 + \frac{\pi}{2}\right)$, also im oberen Teil des Streifens $\left(\frac{\pi}{2}, \pi\right)$ (Fig. 8). Daher wird die zu $p = -1$ gehörige Integrationskurve, die nach Gleichung (26) mit $u_A \left(0 < u_A < \frac{\pi}{2}\right)$ beginnt und mit $u_E \left(\pi < u_E < \frac{3\pi}{2}\right)$ endigt, wegen des in ihren Sattelpunkten angenommenen Wertes

$$\left(\frac{1}{\cos^2 \tau_1} = \frac{1}{\cos^2 \tau_0 e^{-i\pi}} = \frac{1}{\cos^2 (\tau_{(-1)} + \pi)}\right)$$

(Fig. 8) durch τ_1 gehen, wo τ_1 in der oberen Hälfte des Streifens $(\pi/2, \pi)$ liegt.

Diese Integrationskurve (mit $L^{(1)}$ bezeichnet), die für die Auswertung von $y_x^1 (x\, e^{-i\pi})$ dient, wird um π verschoben sein gegen die Integrationskurve (mit $L^{(-1)}$ bezeichnet), die von $u_A = -\frac{\pi}{2} - \varepsilon$ über einen Sattelpunkt, der mit $\tau_{(-1)}$ bezeichnet wird, bis $u_E = \frac{\pi}{2} - \varepsilon$ geht

$(\tau_1 = \tau_{(-1)} + \pi)$; daher liegt $\tau_{(-1)}$ im oberen Teil des Streifens $\left(-\frac{\pi}{2}, 0\right)$, und die Integrationskurve $L^{(-1)}$ dient nach Umlaufrelation b) zur Auswertung von $y_x^1(x_1)$; wegen der Werte für u_A und u_E wird $\Re(x_1) < 0$ $(x_1 = -x)$, wo

$$y_x^1(x_1) = \frac{1}{i\pi}\int_{L^{(-1)}} e^{x_1 \operatorname{tg}\tau - x\tau}\,d\tau = \frac{1}{i\pi}\int_{L^{(-1)}} e^{-x\operatorname{tg}\tau - x\tau}\,d\tau.$$

Somit wird:

$$y_x^1(xe^{-i\pi}) = \frac{1}{i\pi}\int_{L^{(1)}} e^{xe^{-i\pi}\operatorname{tg}\tau - x\tau}\,d\tau = \frac{1}{i\pi}\int_{L^{(-1)}} e^{-x\operatorname{tg}\tau - x(\tau+\pi)}\,d\tau = e^{-x\pi}y_x^1(-x).$$

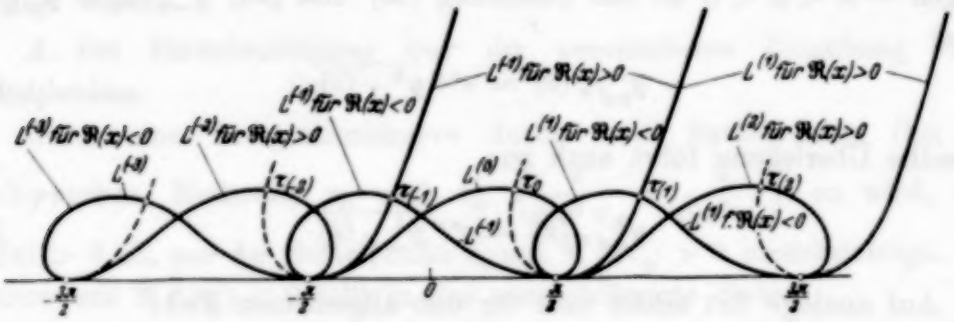


Fig. 8.

Wegen $\frac{\varkappa}{x} = \left|\frac{\varkappa}{x}\right| e^{i\mu}$ mit μ $(-\pi < \mu < 0)$ ist nach Gleichung (23) und (24) $y_{\varkappa}^1(-x) = \overline{y_{\bar{\varkappa}}^2(-\bar{x})}$, und wegen $\Re(-x) < 0$ ist nach Gleichung (20) und (21) $\overline{y_{\bar{\varkappa}}^2(-\bar{x})} = -\overline{y_{(-\bar{x})}^1(\bar{x})}$. Daher ist

$$y^1(xe^{-i\pi}) = -e^{-x\pi}\,\overline{y_{(-\bar{x})}^1(\bar{x})}. \tag{28}$$

Die Auswertung von $y_{\varkappa e^{iq\pi}}^1(x)$ *für* $q = 1$:

Für $q = 1$ nimmt die Integrationskurve in Fig. 8 in ihrem Sattelpunkt τ_1 den Wert

$$\frac{1}{\cos^2\tau_1} = \frac{\varkappa e^{i\pi}}{x} = \frac{1}{e^{-i\pi}\cos^2\tau_0} = \frac{1}{e^{-i2\pi}\cos^2\tau_0 e^{i\pi}} = \frac{1}{e^{-i2\pi}\cos^2\tau_{(-1)}}$$

an. Daraus $\cos\tau_1 = e^{-\frac{i\pi}{2}}\cos\tau_0$, und wegen $\cos\tau_{(-1)} = e^{\frac{i\pi}{2}}\cos\tau_0$ [wo τ_0 im oberen Teil des Streifens $(0, \pi/2)$ liegt] folgt aus Gleichung (27 a) und (27 b), daß $\tau_{(-1)}$ im oberen Teil des Streifens $\left(-\frac{\pi}{2}, 0\right)$ liegt. Und wegen $\cos\tau_1 = e^{-i\pi}\cos\tau_{(-1)} = e^{-\frac{i\pi}{2}}\cos\tau_0$ folgt aus Gleichung (27 a) und

(27 b); $\tau_1 = \tau_{(-1)} + \pi$, so daß τ_1 im oberen Teil des Streifens $(\pi/2, \pi)$ liegt. Somit wird die zu $q = 1$ gehörige Integrationskurve, die mit $L^{(1)}$ bezeichnet ist und für die Auswertung $y^1_{x\,e^{i\pi}}(x)$ dient, wegen $\Re(x) > 0$ bei $u_A = \frac{\pi}{2} + \varepsilon$ beginnen und über τ_1 bis $u_E \left(u_E = \frac{3\pi}{2} + \varepsilon\right)$ gehen. Sie wird von der Integrationskurve $L^{(-1)}$, die zur Auswertung von $y^1_x(x)$ mit $\Re(x) > 0$ und $(-\pi < \mu < 0)$ dient, um π verschoben sein. Daher ist

$$y^1_{x\,e^{i\pi}}(x) = \frac{1}{i\pi}\int\limits_{L^{(-1)}} e^{x\operatorname{tg}\tau + x(\tau+\pi)}\,d\tau = \frac{e^{x\pi}}{i\pi}\int\limits_{L^{(-1)}} e^{x\operatorname{tg}\tau + x\tau}\,d\tau = e^{x\pi}\,y^1_{-x}(x).$$

Wegen $-\pi < \mu < 0$ ist aus Gleichung (23) und (24) $y^1_{-x}(x) = \overline{y^2_{-\bar{x}}(\bar{x})}$, daher

$$y^1_{x\,e^{i\pi}}(x) = e^{x\pi}\,\overline{y^2_{-\bar{x}}(\bar{x})}. \tag{29}$$

Dieselbe Überlegung führt auch zu:

$$y^2_{x\,e^{i\pi}}(x) = e^{x\pi}\,\overline{y^1_{-\bar{x}}(\bar{x})}. \tag{30}$$

Auf analoge Art erhält man für den allgemeinen Fall:

Für $p \equiv 0 \pmod 2$ und $q \equiv 0 \pmod 2$:

$$y^s_{x\,e^{iq\pi}}(x\,e^{ip\pi}) = e^{\frac{p-q}{2}x\pi}\,y^s_x(x) \quad (s = 1, 2), \tag{31}$$

und für $p \equiv 1 \pmod 2$ und $q \equiv 0 \pmod 2$:

$$y^s_{x\,e^{iq\pi}}(x\,e^{ip\pi}) = -e^{\frac{p-q-1}{2}x\pi}\,\overline{y^s_{-\bar{x}}(\bar{x})} \quad (s = 1, 2). \tag{32}$$

Für $p \equiv 0 \pmod 2$ und $q \equiv 1 \pmod 2$:

und
$$\left.\begin{aligned} y^1_{x\,e^{iq\pi}}(x\,e^{ip\pi}) &= e^{-\frac{(p-q-1)}{2}x\pi}\,\overline{y^2_{-\bar{x}}(\bar{x})} \\ y^2_{x\,e^{iq\pi}}(x\,e^{ip\pi}) &= e^{-\frac{(p-q-1)}{2}x\pi}\,\overline{y^1_{-\bar{x}}(\bar{x})}. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Für $p \equiv 1 \pmod 2$ und $q \equiv 1 \pmod 2$:

und
$$\left.\begin{aligned} y^1_{x\,e^{iq\pi}}(x\,e^{ip\pi}) &= -e^{-\frac{(p-q)}{2}x\pi}\,y^2_x(x) \\ y^2_{x\,e^{iq\pi}}(x\,e^{ip\pi}) &= -e^{-\frac{(p-q)}{2}x\pi}\,y^1_x(x). \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

§ 3. Eigentliche Auswertung der Integrale.

Für die asymptotische Auswertung unserer Integrale oder auch der Integrale der Zylinderfunktion gibt es unter den bekannten Integrationsmethoden keine, die für nicht sehr großes $\Re(x)$ angewendet werden könnte[1]).

Die Sattelpunktmethoden sowohl von Debye wie von Courant-Hilbert sind nur in der unmittelbaren Umgebung eines Sattelpunktes mit $\Re(x f(\tau_0)) > 0$ anwendbar.

Die neue Methode, die wir bringen wollen, gestattet die Auswertung auch solcher Fälle, bei denen der Integrand auf längere Strecken berücksichtigt werden muß. Daher können, durch diese Methode bei einer Integrationskurve, auch mit zwei Sattelpunkten beide Sattelpunkte berücksichtigt werden.

A. Bei Berücksichtigung nur der unmittelbaren Umgebung eines Sattelpunktes.

Geht eine Integrationskurve durch zwei Sattelpunkte (bei der Debyeschen Methode) τ_0 und τ_0', $\left(\frac{1}{\cos^2 \tau_0} = \frac{1}{\cos^2 \tau_0'}\right)$, so wird, falls $\Re(x) > 0$ ist, nur der Sattelpunkt τ_0' mit $\Re f(\tau_0') > 0$ berücksichtigt. Der andere mit $\Re f(\tau_0') < 0$ fällt in das vernachlässigte Gebiet.

Nun wollen wir das Integral

$$\int_{L'} e^{x f(\tau)} \, \mathrm{d}\tau$$

betrachten, wobei L' einen Teil einer $J = \text{const}$-Kurve darstellen soll, der durch einen Sattelpunkt τ_0 hindurchgeht. Wir sind bestrebt, es auf die Form

$$M \int_0^\infty e^{-x t} t^n \, \mathrm{d}t$$

zu bringen, und zwar zunächst für den Fall $[x = x_0 e^{i\varphi}]$ mit $-\frac{\pi}{2} < \varphi < \frac{\pi}{2}$, wegen

$$-\{f(\tau) - f(\tau_0)\} = -\{\Re f(\tau) - \Re f(\tau_0)\} \text{ und } \Re(x) > 0$$

soll L' diejenige der beiden Kurven $J = \text{const}$ sein, auf der $\Re f(\tau_0)$ ein Maximum ist. Wir setzen daher $-\{f(\tau) - f(\tau_0)\} = t$ (wo t positiv reell ist). Dann wird:

$$\int_{L'} e^{x f(\tau)} \, \mathrm{d}\tau = e^{x f(\tau_0)} \int_{L'} e^{-x t} \, \mathrm{d}\tau.$$

---

[1]) Damit der Integrand außerhalb der unmittelbaren Nachbarschaft verschwindet, muß $\Re(x)$ sehr groß sein.

Wegen $d\tau = dt\,\frac{d\tau}{dt}$ bleibt noch die Aufgabe $d\tau$ als Funktion von t auszudrücken. Da

$$t = -\{f(\tau) - f(\tau_0)\} = -(\tau - \tau_0)^2 \left\{\frac{f''(\tau_0)}{2!} + \cdots\right\} \tag{35}$$

ist, so ist an der Stelle $\tau = \tau_0$ bloß $d(t^{1/2})$ eindeutig durch $d\tau$ bestimmt und es wird:

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{1}{2\,t^{1/2}}\,\frac{d\tau}{d(t^{1/2})},$$

worin $d\tau/dt^{1/2}$ endlich bleibt und daher nach positiven Potenzen von $t^{1/2}$ entwickelt werden kann. Das bedeutet:

$$\frac{d\tau}{d(t^{1/2})} = \sum_0^\infty a_n (t^{1/2})^n \quad \text{gilt,}$$

worin nach Cauchy zu setzen ist:

$$a_n = \frac{(-1)^{-\frac{n+1}{2}}}{2\pi i} \oint (\tau - \tau_0)^{-n+1} \left\{\frac{f''(\tau_0)}{2!} + (\tau - \tau_0)\frac{f'''(\tau_0)}{3!} + \cdots\right\}^{-\frac{n+1}{2}} d\tau.$$

Wir können abkürzungsweise schreiben:

$$f(\tau) - f(\tau_0) = (\tau - \tau_0)^2 \{c_0 + c_1(\tau - \tau_0) + c_2(\tau - \tau_0)^2 + \cdots\}.$$

Damit wird

$$\begin{aligned}\{f(\tau) - f(\tau_0)\}^{-\frac{n+1}{2}} &= (\tau - \tau_0)^{-(n+1)} \left\{c_0^{-\frac{n+1}{2}} + c_0^{-\frac{n+1}{2}} \left(\frac{c_1}{c_2}\right) \frac{n+1}{2}\,\frac{1}{1!}(\tau - \tau_0)\right. \\ &\left. + c_0^{-\frac{n+1}{2}} \left[\left(\frac{c_1}{c_0}\right)^2 \frac{n+1}{2}\,\frac{n+3}{2}\,\frac{1}{2!} - \left(\frac{c_1}{c_0}\right)\frac{n+1}{2}\,\frac{1}{1!}\right](\tau - \tau_0)^2 + \cdots\right\} \\ &= (\tau - \tau_0)^{-(n+1)} \{a_0^n + a_1^n(\tau - \tau_0) + a_2^n(\tau - \tau_0)^2 + \cdots + a_n^n(\tau - \tau_0)^{-n} + \cdots\},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}a_n = \frac{(-1)^{-\frac{n+1}{2}}}{2\pi i} \oint \{&a_0^n(\tau - \tau_0)^{-(n+1)} + a_1^n(\tau - \tau_0)^{-n} + \cdots \\ &+ a_n^n(\tau - \tau_0)^{-1} + \cdots\}\, d\tau = (-1)^{-\frac{n+1}{2}} a_n^n;\end{aligned} \tag{36}$$

und daraus:

$$\frac{d\tau}{d(t^{1/2})} = \sum_0^\infty a_n (t^{1/2})^n = \sum_0^\infty (-1)^{-\frac{n+1}{2}} a_n^n (t^{1/2})^n, \tag{37}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned}
a_0^0 &= \pm \lambda^{-1/2},\\
a_1^1 &= \lambda^{-3/2}\left(-\frac{2}{3}\xi\right),\\
a_2^2 &= \pm \lambda^{-3/2}\left(\frac{15}{18}\xi^2 - \frac{1}{2}\eta\right),\\
a_3^3 &= \lambda^{-4/2}\left[-\frac{32}{27}\xi^3 + \frac{4}{3}\xi\eta - \frac{2}{15}\left(11\lambda + \frac{2}{\cos^4\tau_0 \operatorname{tg}\tau_0} + 2\operatorname{tg}^3\tau_0\right)\right],\\
a_4^4 &= \pm \lambda^{-5/2}\left\{\frac{16}{81}\xi^4\frac{3465}{384} - \frac{4}{9}\xi^2\eta\frac{315}{48}\right.\\
&\quad + \frac{35}{8}\left[\left(\frac{\eta}{3}\right)^2 + \frac{4}{45}\xi\right]\left(2\operatorname{tg}^3\tau_0 + 11\lambda + \frac{2}{\cos^4\tau_0 \operatorname{tg}\tau_0}\right)\\
&\quad \left. - \frac{1}{144}\left(\frac{136}{\cos^4\tau_0} + \frac{208\operatorname{tg}^2\tau_0}{\cos^2\tau_0} + \frac{16\operatorname{tg}^4\tau_0}{\cos^2\tau_0}\right)\right\},
\end{aligned}\right\} \quad (38)$$

wobei

$$\lambda = \frac{\operatorname{tg}\tau_0}{\cos^2\tau_0}; \qquad \xi = \frac{1 + 2\sin^2\tau_0}{\sin 2\tau_0}; \qquad \eta = \frac{2 + \sin^2\tau_0}{\cos^2\tau_0}$$

ist. Wenn man in der Gleichung (38) τ_0 durch $-\tau_0$ ersetzt, erhält man Koeffizienten, die wir zum Unterschied von den vorigen a_n und a_n^n; mit $'a_n$ und $'a_n^n$ bezeichnen. Nach Gleichung (36) und (38) ist

$$'a_n^n = (-1)^{-\frac{n+1}{2}} a_n^n. \quad (39)$$

Aus den Gleichungen (37) und (38) folgt für die Nachbarschaft des Sattelpunktes τ_0 die Entwicklung:

$$\mathrm{d}\tau^{(\tau_0)} = \frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}\tau = \frac{\mathrm{d}t}{2t^{1/2}}\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}t^{1/2}} = \frac{\mathrm{d}t}{2}\sum_{n=0}^{n=\infty}(-1)^{-\frac{n+1}{2}} a_n^n t^{\frac{n-1}{2}},$$

die Glieder $(-1)^{-\frac{n+1}{2}} t^{\frac{n-1}{2}} a_n^n$ mit ungeradem n sind eindeutig wegen a_n^n, $[n \equiv 1, (2)]$. Die Glieder $(-1)^{-\frac{n+1}{2}} t^{\frac{n-1}{2}} a_n^n$ mit $n \equiv 0\,(2)$ sind zweideutig wegen a_n^n, [bei $n \equiv 0, (2)$].

Untersuchungen über die Eindeutigkeit ergeben:

Für die Nachbarschaft des Sattelpunktes τ_0 gilt (Fig. 5 und 6):

$$\mathrm{d}\tau^{(\tau_0)} = \frac{\mathrm{d}t}{2} e^{-\frac{i\pi}{2}} \sum_{n \equiv 0\,(2)} (-1)^{\frac{n}{2}} a_n^n t^{\frac{n-1}{2}} + \frac{\mathrm{d}t}{2} \sum_{m \equiv 1\,(2)} (-1)^{\frac{m+1}{2}} a_m^m t^{\frac{m-1}{2}}. \quad (40)$$

Bei den Gliedern mit $n \equiv 0 \pmod 2$ gilt für L_3 der allgemeine Faktor $e^{-\frac{i\pi}{2}}$ und für L_4 der allgemeine Faktor $e^{+\frac{i\pi}{2}}$. Zur Abkürzung setzen wir

$$\mathrm{d}\tau^{(\tau_0)} = e^{\mp\frac{i\pi}{2}}\frac{\mathrm{d}t}{2}\xi_0(t) + \frac{\mathrm{d}t}{2}\xi_1(t). \tag{40a}$$

Für die Nachbarschaft des Sattelpunktes $-\tau_0$ gilt

$$\mathrm{d}\tau^{(-\tau_0)} = \mp\frac{\mathrm{d}t}{2}\sum_{n\equiv 0(2)} a_n^n\, t^{\frac{n-1}{2}} + \frac{\mathrm{d}t}{2}\sum_{m\equiv 1(2)} a_m^m\, t^{\frac{m-1}{2}}. \tag{41}$$

Bei den Gliedern mit den geraden Indizes n gilt auf L_1 das negative und auf L_2 das positive Vorzeichen. Zur Abkürzung setzen wir

$$\mathrm{d}\tau^{(-\tau_0)} = \mp\frac{\mathrm{d}t}{2}\zeta_0(t) + \frac{\mathrm{d}t}{2}\zeta_1(t). \tag{41a}$$

Wir treten jetzt zur Auswertung von $y_\varkappa^1(x)$ und $y_\varkappa^2(x)$ mit Hilfe der nur in der Nachbarschaft des Sattelpunktes gültigen Methode.

1. Die Auswertung von $y_\varkappa^1(x)$ und $y_\varkappa^2(x)$ mit $\Re(\varkappa/x) > 1$ und $\frac{\varkappa}{x} = \left|\frac{\varkappa}{x}\right| e^{i\mu}$, wo $0 < \mu < \pi$ und $\Re(x) > 0$ (Fig. 4). Die Sattelpunkte für $\Re(\varkappa/x) > 1$ liegen in dem von der Kurve $\Re h(\tau) = 0$ und der reellen Achse begrenzten Gebiet. In dem von der Kurve $\Re h(\tau) = 0$ und der reellen Achse begrenzten Teil von G_2 ist im oberen Teil des Streifens $(0, \pi/2)$ $\Re f(\tau_0) < 0$ und $\Re f(-\tau) > 0$. Bei der speziellen Methode, die nur in der Nachbarschaft eines Sattelpunktes gültig ist, muß der Sattelpunkt $-\tau_0$ mit $\Re f(-\tau_0) > 0$ berücksichtigt werden. Somit verschwindet in diesem Falle in der Gleichung (17) das Integral $\int_{L_3 + L_4}$ und nach Gleichung (35) und (41) (Fig. 9 und 5)

$$y_\varkappa^1(x) = \frac{e^{-x\operatorname{tg}\tau_0 + \varkappa\tau_0}}{i\pi}\sum_{n\equiv 0(2)} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) x^{-\frac{n+1}{2}}\, a_n^n. \tag{42}$$

Nach Gleichung (16), (35) und (41)

$$y_\varkappa^2(x) = -2e^{-\frac{\varkappa\pi}{2}}\,\mathfrak{Sin}\frac{\varkappa\pi}{2}\,\frac{e^{-x\operatorname{tg}\tau_0 + \varkappa\tau_0}}{i\pi}\sum_{n\equiv 0(2)} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) x^{-\frac{n+1}{2}}\, a_n^n. \tag{43}$$

$$G_\varkappa(x) = \frac{y_\varkappa^1(x) + y_\varkappa^2(x)}{2} = e^{-\varkappa\pi}\frac{e^{-x\operatorname{tg}\tau_0 + \varkappa\tau_0}}{2i\pi}\sum_{n\equiv 0(2)} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) x^{-\frac{n+1}{2}}\, a_n^n.$$

Diese Gleichung (43) für $y_\varkappa^2(x)$ stimmt, solange v_0 nicht ∞ klein ist[1]).

[1]) Aus Gleichung (14) ergibt sich, daß die Integrationskurve, die bei endlichem v_0 in der z-Ebene, den singulären Punkt $-i$ umschließt und daher zur Auswertung von $y_\varkappa^2(x)$ dient, den singulären Punkt bei $v \to 0$ *nicht* umschließt.

Bei $v \to 0$, wenn der Sattelpunkt auf der reellen Achse liegt, also $\Im(\varkappa/x) = 0$ ist, ist dann:

$$y_\varkappa^1(x) = \frac{e^{-x\operatorname{tg}\tau_0 + \varkappa\tau_0}}{i\pi}\left[\sum_{n \equiv 0\,(2)} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) x^{-\frac{n+1}{2}} a_n^n\right]. \tag{44}$$

Die Integrationskurve von $y_\varkappa^2(x)$ ist aber bei $\Im(\varkappa/x) = 0$ konjugiert zu der Integrationskurve, die für $y_\varkappa^2(x)$ dient. Es folgt aus Gleichung (24):

$$y_\varkappa^2(x) = \overline{y_\varkappa^1(\bar{x})}.$$

2. Die Auswertung von $y_\varkappa^1(x)$ und $y_\varkappa^2(x)$ mit $\Re(\varkappa/x) < 1$ und $\frac{\varkappa}{x} = \left|\frac{\varkappa}{x}\right| e^{i\mu}$, wo $0 < \mu < \pi$ und $\Re(x) > 0$ für die Sattelpunkte des Gebietes G_1. Die Sattelpunkte τ_0 und $-\tau_0$ liegen in dem von der Kurve $\Re h(\tau) = 0$ und der Kurve $\Im h(\tau) = 0$ begrenzten Gebiet. In diesem Gebiet, im oberen Teil des Streifens $(0, \pi/2)$ ist $\Re f(\tau_0) > 0$ und $\Re f(-\tau_0) < 0$, muß nur der Sattelpunkt τ_0 berücksichtigt werden. Somit verschwindet in der Gleichung (17) $\int_{L_1 + L_2}$ und nach Gleichung (35) und (40) (Fig. 5) wird

$$\left.\begin{aligned} y_\varkappa^1(x) &= \frac{e^{x\operatorname{tg}\tau_0 - \varkappa\tau_0}}{\pi}\left[\sum_{n \equiv 0\,(2)} (-1)^{\frac{n}{2}}\, \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) x^{-\frac{n+1}{2}} a_n^n\right], \\ y_\varkappa^2(x) &= -2e^{-\frac{\varkappa\pi}{2}}\, \mathfrak{Sin}\,\frac{\varkappa\pi}{2}\, \frac{e^{-x\operatorname{tg}\tau_0 + \varkappa\tau_0}}{i\pi}\left[\sum_{n \equiv 0\,(2)} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) x^{-\frac{n+1}{2}} a_n^n\right]_{\Re(x) > 0} \to 0. \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

3. Die Auswertung von $y_\varkappa^1(x)$ und $y_\varkappa^2(x)$ bei $\Re(x) > 0$ mit $\Re(\varkappa/x) < 1$ und $\frac{\varkappa}{x} = \frac{\varkappa_0}{x_0} e^{i\mu}$ mit $0 < \mu < \pi$ für die Sattelpunkte des Gebietes G_2. Es gibt nach Gleichung (18), (19) (40) und (41) (Fig. 6):

$$y_\varkappa^1(x) = \frac{e^{x\operatorname{tg}\tau_0 - \varkappa\tau_0}}{\pi}\left[\sum_{n \equiv 0\,(2)} (-1)^{n/2}\, \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) x^{-\frac{n+1}{2}} a_n^n\right], \tag{46}$$

$$y_\varkappa^2(x) = -2e^{-\frac{\varkappa\pi}{2}}\, \mathfrak{Sin}\,\frac{\varkappa\pi}{2}\, \frac{e^{-x\operatorname{tg}\tau_0 + \varkappa\tau_0}}{i\pi}$$
$$\left[\sum_{n \equiv 0\,(2)} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) x^{-\frac{n+1}{2}} a_n^n\right]_{\text{bei } \Re(x) > 0} \to 0. \tag{47}$$

Geometrische Örter von speziellen Sattelpunkten[1]).

Wir wählen einen bestimmten Wert x mit sehr großem $\Re(x)$ und ermitteln den geometrischen Ort der Sattelpunkte τ_0', an denen $\Re\big(x f(\tau_0')\big) = 0$. Für den geometrischen Ort dieser Punkte gilt die Gleichung

$$h(\tau) = \operatorname{tg}\tau - \frac{\tau}{\cos^2\tau}.$$

[1]) In besonderen Fällen sind sie auch die Nullstellen für $y_\varkappa^1(x)$; für $y_\varkappa^2(x)$ gibt es keine Nullstellen, weil die Integrationskurve nur einen Sattelpunkt hat.

Somit stellen die Kurven $\Re\{xh(\tau)\} = 0$ für ein bestimmtes x die geometrischen Örter von Sattelpunkten dar, bei denen die zugehörigen Kurven $\Im f(\tau) = \text{const}$ durch je zwei Sattelpunkte $\pm\tau_0$ hindurchgehen und an welchen $\Re(xf(-\tau_0)) = \Re(xf(\tau_0)) = 0$ ist und daher bei der Auswertung des Integrals beide zu berücksichtigen sind. Der Wert des Gesamtintegrals ergibt sich gleich der Summe der beiden Integrale, die sich auf die Umgebung der beiden Sattelpunkte beziehen. Da aber die Glieder mit den Koeffizienten $(a_2^2, a_4^4, a_6^6 \ldots)$ in den Ausdrücken für $y_x^1(x)$ bei großem $\Re(x)$ wegen des Faktors $e^{xf(\tau_0)}$, dessen Realteil gleich 1 ist, vernachlässigt werden können, bekommen wir für $\Re\{xf(\tau)\} = 0$ nach den Gleichungen (17), (40), (41):

$$y_x^1(x) = \frac{2}{i\pi} a_0^0 x^{-1/2} \Gamma(1/2) \cos\left[-ixf(\tau_0) + \frac{\pi}{4}\right]. \tag{48}$$

$y_x^1(x)$ ist dann und nur dann Null, wenn

$$-ixf(\tau_0) = n\pi + \frac{\pi}{4} \qquad (n = 0, 1, 2\ldots);$$

bei $\Re(xf(\tau_0)) = 0$ und $\Im(xf(\tau_0)) = n\pi + \pi/4$ können die Nullstellen von $y_x^1(x)$ bestimmt werden.

Für $x = x_0 e^{i\varphi}$ mit $-\frac{\pi}{2} < \varphi < \frac{\pi}{2}$ verlaufen die betreffenden Übergangskurven $\Re\{xh(\tau)\} = 0$ zwischen den beiden Grenzkurven, die sich auf die φ-Werte $\varphi = 0$ und $\varphi = \pi/2$ beziehen. Es gibt für jeden φ-Wert zwei Übergangskurven, von denen die eine den Nullpunkt unter $(\pi/6 - \varphi/3)$, die andere unter dem Winkel $(\pi/2 - \varphi/3)$ gegen die reelle Achse geneigt verläßt (Fig. 4).

B. Bei Berücksichtigung von größeren Bereichen der Integrationskurve nach einer neuen Methode.

Wie wir aus den Ausdrücken für $d\tau$, die eine Funktion von τ_0 und t darstellen, erkennen, wird die richtige Krümmung der Integrationskurve nicht berücksichtigt, da der Ausdruck für $d\tau$ nur von den reellen Veränderlichen t abhängt.

Um das Integral für größere Bereiche der Kurve auszuwerten, setzen wir $d\tau = d\tau_1 + d\tau_2$, und zwar bedeutet $d\tau_1$ das erste Glied und $d\tau_2$ die Summe der übrigen Glieder des Ausdruckes für $d\tau$ aus Gleichung (40). Ist $d\tau_2$ nicht verschwindend klein gegen $d\tau_1$, so ist zu beachten, daß im allgemeinen $\arg d\tau_2 \neq \arg d\tau_1$ sein wird. Infolgedessen wird $d\tau_2$ auf den Tangenten $T(\tau_0)$ und $iT(\tau_0)$ zwei Projektionen $d\tau_2'$ und $d\tau_2''$ liefern, wobei $T(\tau_0)$ die Tangente in τ_0 an diejenige Kurve ist, bei welcher $\Re f(\tau_0)$ ein Maximum ist, während $iT(\tau_0)$ Tangente in τ_0 für die andere Kurve ist,

wo $\Re f(\tau_0)$ ein Minimum ist und $\arg d\tau_1$ gleich dem Winkel der Tangente $T(\tau_0)$ ist. Wenn man $d\tau$ durch diese Projektionen auf $T(\tau_0)$ und $iT(\tau_0)$ darstellt, erhält man $d\tau = d\tau_1 + d\tau_2' + d\tau_2''$. Nun muß aber bei den Projektionen $d\tau'$ und $d\tau''$ des Elementes $d\tau$ der Integrationskurve auf die Tangenten $T(\tau_0)$ und $iT(\tau_0)$ die Bedingung $d\tau'' = id\tau' \operatorname{tg}\alpha$ erfüllt sein, wo α der jeweilige Winkel zwischen $d\tau$ und $T(\tau_0)$ ist. Dies wird im allgemeinen bei den Projektionen der rechten Seite der Gleichung (40) nicht der Fall sein, da sie nur von der rellen Größe t abhängt.

Daher bestimmen wir zuerst die Projektion des Bogenelementes [einer für $\Re(x) > 0$ geltenden $J = \text{const}$-Kurve] in der Richtung $T(\tau_0')$, indem wir den Ausdruck für $d\tau$ aus Gleichung (40) auf die Richtung $T(\tau_0')$ projizieren[1]).

Das erste Glied des Ausdrucks für $d\tau^{(\tau_0)}$; $\left(d\tau_1 = e^{\mp \frac{i\pi}{2}} a_0^0 t^{-1/2} \frac{dt}{2}\right)$ fällt mit seiner Projektion auf $T(\tau_0)$ zusammen. Der Richtungswinkel ψ_0 von $T(\tau_0)$ gegen die reelle Achse ist

$$\psi_1 = \arg\left[e^{\mp \frac{i\pi}{2}} a_0^0 t^{-1/2}\right] = \psi \mp \frac{\pi}{2},$$

wobei

$$\psi = \arg\left[a_0^0 t^{-1/2}\right].$$

Was die Projektion der anderen Glieder des Ausdrucks für $d\tau^{(\tau_0)}$ auf $T(\tau_0)$ betrifft, folgt, daß das $(n+1)$-te Glied $\mathfrak{A}(n)$ des Ausdrucks für $d\tau^{(\tau_0)}$ (wie wir es kurz nennen wollen) $\mathfrak{A}_{(n)} = \left[(-1)^{-\frac{n+1}{2}} t^{\frac{n-1}{2}} a_n^n\right]$ in den Koordinatenrichtungen die Projektionen $\Re(\mathfrak{A}_{(n)})$ und $\Im(\mathfrak{A}_{(n)})$ hat. Die Projektion von $\mathfrak{A}_{(n)}$ auf $T(\tau_0)$ ist daher absolut genommen

$$|\mathfrak{A}_{(n)}| = \Re(\mathfrak{A}_{(n)}) \cos\psi_1 + \Im(\mathfrak{A}_{(n)}) \sin\psi_1,$$

und als komplexe Zahl mit dem Argument ψ_1 betrachtet,

$$\mathfrak{A}_{(n)} = e^{i\psi_1}\left[\Re(\mathfrak{A}_{(n)}) \cos\psi_1 + \Im(\mathfrak{A}_{(n)}) \sin\psi_1\right].$$

Wegen $\psi_1 = \psi \mp \frac{\pi}{2}$ ist

$$\mathfrak{A}_{(n)} = e^{i\psi} e^{\mp \frac{i\pi}{2}}\left[\Re(\mathfrak{A}_{(n)}) \cos\left(\psi \mp \frac{\pi}{2}\right) + \Im(\mathfrak{A}_{(n)}) \sin\left(\psi \mp \frac{\pi}{2}\right)\right].$$

Mit Rücksicht darauf, daß

$$\Re\left[e^{\mp \frac{i\pi}{2}} a_n^n \cos\left(\psi \mp \frac{\pi}{2}\right)\right] = \Im a_n^n \sin\psi$$

und

$$\Im\left[e^{\mp \frac{i\pi}{2}} a_n^n \sin\left(\psi \mp \frac{\pi}{2}\right)\right] = \Re a_n^n \cos\psi$$

[1]) Während $d\tau''$, die Projektion von $d\tau$ auf $iT(\tau_0')$, durch die $d\tau'' = id\tau' \operatorname{tg}\alpha$ bestimmt wird.

ist, erhalten wir den Ausdruck für die Projektion $d\tau$ auf die Tangentenrichtung $T(\tau_0)$ (diese Projektion wird mit $d\tau'^{(\tau_0)}$ bezeichnet)

$$d\tau'^{(\tau_0)} = \frac{dt}{2}\left[e^{\mp\frac{i\pi}{2}} t^{-1/2} a_0^0 + e^{\mp\frac{i\pi}{2}} e^{i\psi} \sum_{n\equiv 0\,(2)}{}' (-1)^{\frac{n}{2}} t^{\frac{n-1}{2}} (\Re a_n^n \cos\psi + \Im a_n^n \sin\psi)\right]$$
$$+ e^{-\frac{i\pi}{2}} e^{i\psi} \sum_{m\equiv 1\,(2)} (-1)^{\frac{m+1}{2}} t^{\frac{m-1}{2}} (\Re a_m^m \sin\psi - \Im a_m^m \cos\psi), \qquad (49)$$

wobei bei den Gliedern mit $n \equiv 0 \,(\mathrm{Mod}\, 2)$ auf L_3 der allgemeine Faktor $e^{-\frac{i\pi}{2}}$ und auf L_4 der allgemeine Faktor $e^{\frac{i\pi}{2}}$ gilt. Abgekürzt ist

$$d\tau'^{(\tau_0)} = \frac{dt}{2} e^{\mp\frac{i\pi}{2}} \xi_0(t) + \frac{dt}{2} e^{-\frac{i\pi}{2}} \xi_1(t).$$

Für $(-\tau_0)$ ist nach den Gleichungen (38), (39), (41) und (49)

$$d\tau'^{(-\tau_0)} = \mp\frac{dt}{2}\left\{a_0^0 t^{-1/2} + e^{i\psi} \sum_{n\equiv 0\,(2)} t^{\frac{n-1}{2}} (\cos\psi\, \Re a_n^n + \sin\psi\, \Im a_n^n)\right\}$$
$$+ \frac{dt}{2} e^{i\psi} \sum_{m\equiv 1\,(2)} t^{\frac{m-1}{2}} [\cos\psi\, \Re a_m^m + \sin\psi\, \Im a_m^m], \qquad (50)$$

wobei bei den Gliedern mit $n \equiv 0 \,(\mathrm{Mod}\, 2)$ auf L_1 das negative und auf L_2 das positive Vorzeichen gilt. Abgekürzt ist

$$d\tau'^{(-\tau_0)} = \mp\frac{dt}{2}\zeta_0(t) + \frac{dt}{2}\zeta_1(t).$$

Auswertung der Integrale $y_x^s(x)$ $(s = 1, 2)$ *mit* $\Re(\varkappa/x) > 1$.

1. Und zwar beginnen wir mit der Auswertung von $y_x^1(x)$ und $y_x^2(x)$ mit $\frac{\varkappa}{x} = \frac{\varkappa_0}{x_0} e^{i\mu}$, wo μ $(0 < \mu < \pi)$ und $\Re(\varkappa/x) > 1$ und für $\Re(x) > 0$ (Fig. 4). $\Re(\varkappa/x) > 1$ liefert die Sattelpunkte des Gebietes G_1, welches von den Kurven $\Re h(\tau) = 0$ und der reellen Achse begrenzt ist. Die Auswertung nehmen

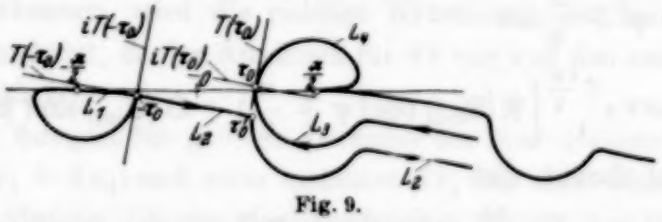


Fig. 9.

wir zuerst für den Teil des erwähnten Gebietes vor, der von der Kurve $\Im h(\tau) = \Re h(\tau)$ und der reellen Achse begrenzt ist. Nach Gleichung (17) ist (Fig. 9):

$$y_x^1(x) = \frac{1}{i\pi} \int_{L_1+L_2+L_3+L_4} e^{x f(\tau)} d\tau' + \frac{1}{i\pi} \int_{L_1+L_2+L_3+L_4} e^{x f(\tau)} d\tau''.$$

Nach Gleichung (35) und (50) bekommen wir

$$\frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_1+L_2} e^{x f(\tau)}\,d\tau' = \frac{e^{x f(-\tau_0)}}{i\pi}\left\{\Gamma(1/2)\,x^{-1/2}\,a_0^0 + e^{i\psi}\sum_{n\equiv 0\,(2)}{}' \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)x^{-\frac{n+1}{2}}\,(\Re\, a_n^n\cos\psi + \Im\, a_n^n \sin\psi)\right\}, \tag{51}$$

$$\frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_1} e^{x f(\tau)}\,d\tau'' \to 0. \tag{52}$$

Das Integral konvergiert gegen Null, weil L_1 fast mit der Tangente $T(-\tau_0)$ zusammenfällt und daher keine Projektion in der Richtung $iT(-\tau_0)$ besitzt (Fig. 9). Um

$$\frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_2} e^{x f(\tau)}\,d\tau''$$

auszuwerten, muß das gegenseitige Verhältnis von L_2 und L_3 ermittelt werden (Fig. 9 und 9a). Wegen $\Re f(-\tau) > 0$ wird auf L_2 der Wert $\Re f(\tau)$ von $\Re f(\tau) = \Re f(-\tau_0) > 0$ bis $-\infty$ laufen. Daher muß auf L_2 zwischen $-\tau_0$ und $\tau = \pm\infty - i\infty$ ein Punkt τ_0' sein, wo $\Re f(\tau_0') = \Re f(\tau_0) < 0$. Der Teil L_2, von τ_0' angefangen bis $\infty - i\infty$, den wir mit $L_2(\tau_0')$ bezeichnen, wird bei kleinem $\Im f(\tau)$ [wegen Gleichung (9)] angenähert parallel L_3 sein, und je kleiner $\Im f(\tau)$ ist, desto näher liegt dieser Teil $L_2(\tau_0')$ bei L_3. Für verschwindendes $\Im f(\tau)$ fallen die beiden Kurven vollends zusammen.

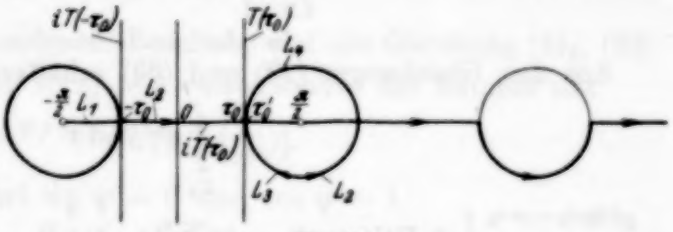


Fig. 9a.

Da 1. $L_2(\tau_0')$ annähernd parallel L_3 ist und deren Projektionen auf $T(\tau_0)$ einander gleich sind, 2. $\Re f(\tau)$ auf den korrespondierenden Punkten bei kleinem $\Im f(\tau)$ gleiche Werte annimmt, 3. $d\tau''_{L_2} \| d\tau'_{L_3}$ [weil $d\tau'$ von L_3 die Projektion auf $T(\tau_0)$ und $d\tau''$ von L_2 die Projektion auf $iT(-\tau_0) \| T(\tau_0)$ ist], wird

$$\int\limits_{L_2(\tau_0')} e^{x\,\Re f(\tau)}\,d\tau'' = -\int\limits_{L_3} e^{x\,\Re f(\tau)}\,d\tau'. \tag{52a}$$

Somit wird die Summe nach Gleichung (35) und (49) [1])

$$\frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_2} e^{x f(\tau)}\,d\tau'' + \frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_3} e^{x f(\tau)}\,d\tau' = \sin[x\,\Im f(\tau_0)]\,\frac{e^{x\,\Re f(\tau_0)}}{i\pi}\left\{\Gamma(1/2)\,x^{-1/2}\,a_0^0 + e^{i\psi}\sum_{n\equiv 0\,(2)}{}' (-1)^{\frac{n}{2}} B_n + e^{i\psi}\sum_{m\equiv 1\,(2)} (-1)^{\frac{m+1}{2}} D_n\right\}, \tag{53}$$

[1]) Das Integral $\int\limits_{L_2} e^{x f(\tau)}\,d\tau'' = \int\limits_{L_2(\tau_0')} e^{x f(\tau)}\,d\tau''$,

weil nach Fig. 9 die Projektion der Kurve L_2 von τ_0 bis τ_0' auf $iT(-\tau_0)$ verschwindet.

wobei:
$$B_n = B_n(\psi, \tau_0, x) = \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) x^{-\frac{n+1}{2}} (\cos\psi\, \Re\, a_n^n + \sin\psi\, \Im\, a_n^n)$$
und
$$D_n = D_n(\psi, \tau_0, x) = \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) x^{-\frac{n+1}{2}} (\sin\psi\, \Re\, a_n^n - \cos\psi\, \Im\, a_n^n).$$

Diejenigen Teile der Abschnitte L_3 und L_4, von τ_0 angefangen, auf denen der Integrand noch nicht vernachlässigbar ist, sind klein [$\Re f(\tau_0) < 0$] und angenähert symmetrisch in bezug auf $iT(\tau_0)$ [da $\Im f(\tau_0)$ klein ist und bei $\Im f(\tau_0) = 0$ vollkommen symmetrisch ist] (Fig. 9 und 9a), und die Projektionen von L_3 und L_4 auf $iT(\tau_0)$ sind entgegengesetzt gerichtet, daher:
$$\frac{1}{i\pi} \int_{L_3 + L_4} e^{x f(\tau)} \mathrm{d}\tau'' \to 0.$$

Aus den Gleichungen (49) und (35) erhalten wir für
$$\frac{1}{i\pi} \int_{L_4} e^{x f(\tau)} \mathrm{d}\tau'$$
$$= \frac{e^{x \operatorname{tg} \tau_0 - \varkappa \tau_0}}{2\pi} \left\{ a_0^0\, \Gamma(\tfrac{1}{2})\, x^{-1/2} + e^{i\psi} \sum_{n \equiv 0\,(2)}{}' (-1)^{\frac{n}{2}} B_n - e^{i\psi} \sum_{m \equiv 1\,(2)} (-1)^{\frac{m+1}{2}} D_n \right\}. \quad (54)$$

Aus den Gleichungen (51), (52), (53), (54), (17) erhalten wir
$$y_x^1(x) = \frac{e^{-x f(\tau_0)}}{i\pi} \left\{ a_0^0\, \Gamma(\tfrac{1}{2})\, x^{-1/2} + e^{i\psi} \sum_{n \equiv 0\,(2)}{}' B_n \right\}$$
$$+ \frac{e^{x f(\tau_0)}}{2\pi} \left\{ a_0^0\, \Gamma(\tfrac{1}{2})\, x^{-1/2} + e^{i\psi} \sum_{n \equiv 0\,(2)}{}' (-1)^{\frac{n}{2}} B_n - e^{i\psi} \sum_{m \equiv 1\,(2)} (-1)^{\frac{m+1}{2}} D_m \right\}$$
$$+ \sin[x \Im f(\tau_0)] \frac{e^{x \Re f(\tau_0)}}{i\pi} \left\{ a_0^0\, \Gamma(1/2)\, x^{-1/2} + e^{i\psi} \sum_{n \equiv 0\,(2)}{}' (-1)^{\frac{n}{2}} B_n \right.$$
$$\left. + e^{i\psi} \sum_{m \equiv 1\,(2)} (-1)^{\frac{m+1}{2}} D_m \right\}. \quad (55)$$

Aus den Gleichungen (16), (49), (50) und (52a) ergibt sich:
$$y_x^2(x) = -2 e^{-\frac{\varkappa\pi}{2}} \operatorname{Sin} \frac{\varkappa\pi}{2} \frac{e^{-x f(\tau_0)}}{i\pi} \left[\Gamma(1/2)\, x^{-1/2}\, a_0^0 + e^{i\psi} \sum_{n \equiv 0\,(2)}{}' B_n \right]$$
$$+ e^{-\frac{\varkappa\pi}{2}} \operatorname{Sin} \frac{\varkappa\pi}{2} \frac{e^{x\left(\operatorname{tg}\tau_0 - \left(\frac{\varkappa}{x}\right)\tau_0\right)}}{\pi} \left\{ \Gamma(1/2)\, x^{-1/2}\, a_0^0 + e^{i\psi} \sum_{n \equiv 0\,(2)}{}' (-1)^{\frac{n}{2}} B_n \right.$$
$$\left. + e^{i\psi} \sum_{m \equiv 1\,(2)} (-1)^{\frac{m+1}{2}} D_m \right\}. \quad (56)$$

Anwendung auf die quantitative Theorie der radioaktiven α-Emission[1]).

Für dieses physikalische Problem gelten für x und $\varkappa$ folgende Werte:
$$8 < |x| < 15, \qquad 40 < |\varkappa| < 50,$$
$$\arg x \sim n \cdot 10^{-17}, \qquad \arg \varkappa \sim n' \cdot 10^{-18},$$

[1]) Th. Sexl, ZS. f. Phys. **81**, 163, 1933.

wobei n und n' Zahlen sind, die zur ersten Größenordnung gehören. Es wird dann:

$$\frac{\varkappa}{x} = \frac{1}{\cos^2 \tau_0} = \left|\frac{\varkappa}{x}\right| e^{i\,n'\,10^{-18} - i\,n\,10^{-17}} \simeq \left|\frac{\varkappa}{x}\right| e^{i\,n''\,10^{-17}}.$$

Nun ist

$$\frac{1}{\cos^2 \tau_0} = \frac{1}{i^2}\, e^{-i\,2\,\lambda},$$

wo $\operatorname{tg} \lambda = -\operatorname{tg} u_1 \operatorname{tg} v_0$ $(\tau_0 = u_0 + i v_0)$ und $c = \sqrt{1 + \operatorname{Sin}^2 v_0 + \sin^2 u_0}$. Daraus ergibt sich

$$\Im\,(x \operatorname{tg} \tau_0 - \varkappa \tau_0) \leqslant 1.$$

Wenden wir die eben gefundenen Resultate auf die Gleichung (55), (56) an: Wegen $\Im f(\tau) \leqslant 1$ und $\Re(x) > 0$ verschwindet die Summe mit

$$e^{x\,\Re f(\tau_0)} \sin [x\,\Im f(\tau_0)].$$

Wegen $\psi = \arg (a_0^0\, t^{-1/2})$ ist $\sin \psi = 0$ und $\cos \psi = 1$.

Daher erhalten wir, wenn wir zur Abkürzung:

$$\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) x^{-\frac{n+1}{2}}\, \Re\, a_n^n = B_n(0, \tau_0, x) = B_n^0,$$

$$\Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right) x^{-\frac{m+1}{2}}\, \Im\, a_m^m = D_m(0, \tau_0, x) = D_m^0$$

setzen:

$$y_x^1(x) = \frac{e^{-x f(\tau_0)}}{i\pi}\left\{a_0^0\, \Gamma(1/2)\, x^{-1/2} + \sum_{n \equiv 0\,(2)}{}' B_n^0\right\}$$

$$+ \frac{e^{x f(\tau_0)}}{2\pi}\left\{a_0^0\, \Gamma(1/2)\, x^{-1/2} + \sum_{n \equiv 0\,(2)}{}' (-1)^{\frac{n}{2}}\, B_n^0 + \sum_{m \equiv 1\,(2)} (-1)^{\frac{m+1}{2}}\, D_m^0\right\}, \quad (57)$$

$$\left.\begin{aligned}
y_x^2(x) &\simeq -2 e^{-\frac{\varkappa\pi}{2}} \operatorname{Sin}\frac{\varkappa\pi}{2}\, \frac{e^{-x f(\tau_0)}}{i\pi}\left[a_0^0\, \Gamma(1/2)\, x^{-1/2} + \sum_{n \equiv 0\,(2)}{}' B_n^0\right] \\
&+ e^{-\frac{\varkappa\pi}{2}} \operatorname{Sin}\frac{\varkappa\pi}{2}\, \frac{e^{x f(\tau_0)}}{\pi}\left[a_0^0 \Gamma(1/2)\, x^{-1/2} + \sum_{n \equiv 0\,(2)}{}' (-1)^{\frac{n}{2}}\, B_n^0 - \sum_{m \equiv 1\,(2)} (-1)^{\frac{m+1}{2}}\, D_m^0\right], \\
G_x(x) &= e^{-\varkappa\pi}\, \frac{e^{-x f(\tau_0)}}{2 i \pi}\left[a_0^0\, \Gamma(1/2)\, x^{-1/2} + \sum_{n \equiv 0\,(2)}{}' B_n^0\right] \\
&+ \frac{e^{x f(\tau_0)}}{4\pi}\left[a_0^0\, \Gamma(1/2)\, x^{-1/2} + \sum_{n \equiv 0\,(2)}{}' (-1)^{\frac{n}{2}}\, B_n^0 + \sum_{m \equiv 1\,(2)} (-1)^{\frac{m+1}{2}}\, D_m^0\right] \\
&- \operatorname{Sin}\left(\frac{\varkappa\pi}{2}\right) \frac{e^{-\frac{\varkappa\pi}{2}}\, e^{x f(\tau_0)}}{2\pi}\left[a_0^0 \Gamma(1/2)\, x^{-1/2} + \sum_{n \equiv 0\,(2)}{}' (-1)^{\frac{n}{2}} B_n^0 - \sum_{m \equiv 1\,(2)} (-1)^{\frac{m+1}{2}}\, D_m^0\right].
\end{aligned}\right\} \quad (58)$$

Für $\Im(\varkappa/x) = 0$, also für die Sattelpunkte der reellen Achse, bekommen wir:

$$y_{\varkappa}^{1}(x) = \frac{e^{-xf(\tau_0)}}{i\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + \sum_{n\equiv 0\,(2)}{}' B_n^0\right]$$
$$+ \frac{e^{xf(\tau_0)}}{2\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + \sum_{n\equiv 0\,(2)}{}' (-1)^{\frac{n}{2}}\,B_n^0 + \sum_{m\equiv 1\,(2)} (-1)^{\frac{m+1}{2}}\,D_m^0\right].$$

Die Integrationskurve für $y_{\varkappa}^{2}(x)$ ist nach Gleichung (44a) konjugiert der Integrationskurve für $y_{\varkappa}^{1}(x)$:

$$y_{\varkappa}^{2}(x) = \overline{y_{\varkappa}^{1}(\bar{x})}$$

und daher:

$$G_{\varkappa}(x) = \frac{e^{xf(\tau_0)}}{2\pi}\left\{a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2}\sum_{n\equiv 0\,(2)}{}' (-1)^{\frac{n}{2}}\,B_n^0 + \sum_{m\equiv 1\,(2)} (-1)^{\frac{m+1}{2}}\,D_m^0\right\}.$$

Somit sehen wir, daß die Vermutung von Sexl[1]) über die asymptotische Gestalt der benötigten Integrale für komplexe Argumente und komplexe Parameter vom allgemeinen Fall her bewiesen ist.

2. Die Auswertung der Integrale von $y_{\varkappa}^{1}(x)$ und $y_{\varkappa}^{2}(x)$ mit $\Re(x) > 0$ und $\frac{\varkappa}{x} = \left|\frac{\varkappa}{x}\right| e^{i\mu}$, wo $0 < \mu < \pi$, und zwar für die Sattelpunkte des Gebietes G_1, wo $\Re(\varkappa/x) < 1$. [Das bedeutet den Bereich von G_1, der von der Kurve $\Im h(\tau) = 0$ und $\Re h(\tau) = 0$ begrenzt ist]. In diesem Bereiche ist $\Re f(\tau_0) > 0$. Und zwar beginnen wir mit kleinem $\Im f(\tau_0)$ (Fig. 5 und 10). Nach Gleichung (16) ist:

$$y_{\varkappa}^{1}(x) = \frac{1}{i\pi}\int_{L_1+L_2+L_3+L_4} e^{xf(\tau)}\,d\tau' + \frac{1}{i\pi}\int_{L_1+L_2+L_3+L_4} e^{xf(\tau)}\,d\tau''.$$

Zur Auswertung von

$$\int_{L_3} e^{xf(\tau)}\,d\tau''$$

ist folgendes zu bemerken. Auf dem Zweige L_3, wo der Wert $\Re f(\tau)$ bei $\tau = \tau_0$ mit $\Re f(\tau_0) > 0$ beginnt und bei $\tau = \pm\infty - i\infty$ mit $\Re f(\tau) = -\infty$ endigt, muß daher zwischen $\tau = \tau_0$ und $\tau = \pm\infty - i\infty$ ein Punkt τ_0' sein, wo $\Re f(\tau_0') = \Re f(-\tau_0) < 0$. Der Teil L_3, von τ_0' angefangen, bis $\tau = \pm\infty - i\infty$ (mit $L_3(\tau_0')$ bezeichnet), wird bei kleinem $\Im f(\tau)$ nach Gleichung (9), Fig. 5 und 10, angenähert parallel L_2 sein, und je kleiner $\Im f(\tau)$, desto näher liegt dieser Teil $L_3(\tau_0')$ bei L_2. (Im Falle $\Im f(\tau) = 0$ wird, wie aus Fig. 10 zu sehen ist, $L_3(\tau_0')$ mit L_2 zusammenfallen.)

---

[1]) Th. Sexl, ZS. f. Phys. **81**, 163, 1933.

Analog den Überlegungen wie für Gleichung (58) erhält man somit:

$$\frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_3(\tau_0')} e^{x f(\tau)}\,\mathrm{d}\tau'' + \frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_2} e^{x f(\tau)}\,\mathrm{d}\tau'$$

$$= -\sin[x\Im f(\tau_0)]\frac{e^{-x\Re f(\tau_0)}}{\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + e^{i\psi}\sum_{n=1}^{\infty} B_n\right]. \tag{59}$$

Das Integral:

$$\frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_1+L_2} e^{x f(\tau)}\mathrm{d}\tau'' \to 0,$$

weil der Teil $L_1 + L_2$, auf dem allein der Integrand zu berücksichtigen ist, mit der Tangente $T(-\tau_0)$ angenähert zusammenfällt.

Es strebt die Summe

$$\frac{1}{i\pi}\left(\int\limits_{L_3} e^{x f(\tau)}\,\mathrm{d}\tau'' - \int\limits_{L_3(\tau_0')} e^{x f(\tau)}\,\mathrm{d}\tau'' + \int\limits_{L_4} e^{x f(\tau)}\,\mathrm{d}\tau''\right) \to 0, \tag{60}$$

denn die Projektion von $L_3 - L_3(\tau_0')$ auf $iT(\tau_0)$ ist entgegengesetzt zu der Projektion [ebenfalls auf $iT(\tau_0)$], jenes Teiles von L_4, auf dem der Integrand zu berücksichtigen ist[1]). Und die obigen Integrationen werden sich bei kleinem $\Im f(\tau)$ annähernd aufheben.

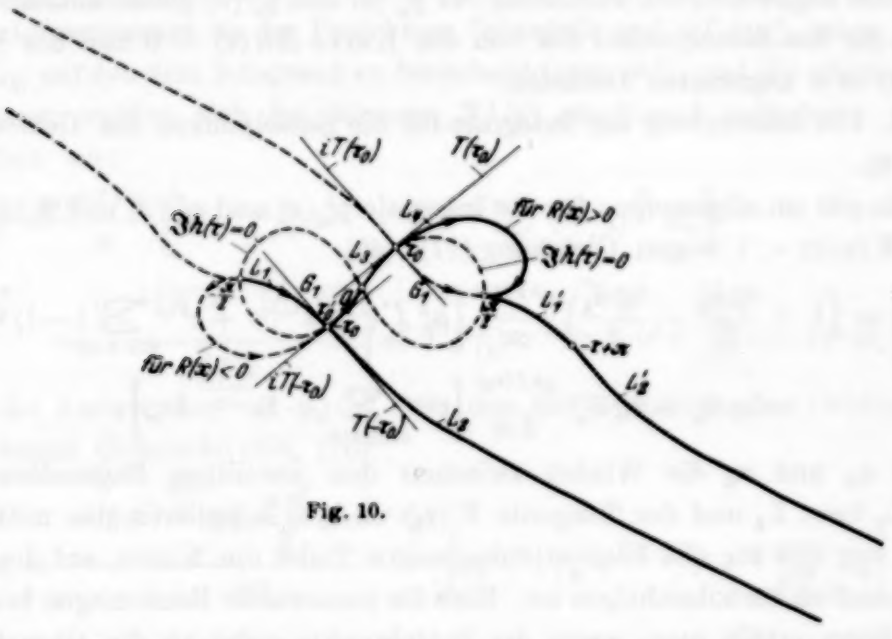


Fig. 10.

[1]) Bei kleinem $\Im f(\tau)$ geht $\Re f(\tau)$ auf L_4 bereits ganz nahe hinter τ_0 durch 0 und fällt dann ungemein rasch algebraisch ab, so daß der Teil von L_4, auf dem der Integrand $e^{x f(\tau)}$ zu berücksichtigen ist, ganz klein ist.

Aus Gleichung (49), (50), (35) erhält man:

$$\frac{1}{i\pi}\int_{L_1} e^{xf(\tau)}\,d\tau' = \frac{e^{-xf(\tau_0)}}{2i\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + e^{i\psi}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n B_n\right], \quad (61)$$

$$\frac{1}{i\pi}\int_{L_3+L_4} e^{xf(\tau)}\,d\tau' = \frac{e^{xf(\tau_0)}}{\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + e^{i\psi}\sum_{n\equiv 0(2)}'(-1)^{\frac{n}{2}} B_n\right]. \quad (62)$$

Aus diesen ausgewerteten Teilintegralen bekommen wir

$$y_x^1(x) = \frac{e^{xf(\tau_0)}}{\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + e^{i\psi}\sum_{n\equiv 0(2)}'(-1)^{\frac{n}{2}} B_n\right]$$
$$+ \frac{e^{-xf(\tau_0)}}{2i\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + e^{i\psi}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n B_n\right]$$
$$- \sin[x\,\Im f(\tau_0)]\,\frac{e^{-x\,\Re f(\tau_0)}}{\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + e^{i\psi}\sum_{n=1}^{\infty} B_n\right]. \quad (63)$$

Mit der Anwendung der erwähnten Überlegung bekommen wir aus Gleichung (16), (50)

$$y_x^2(x) = -2\,\mathfrak{Sin}\,\frac{\varkappa\pi}{2}\,e^{-\frac{\varkappa\pi}{2}}\,\frac{e^{-xf(\tau_0)}}{i\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + e^{i\psi}\sum_{n\equiv 0(2)}' B_n\right]. \quad (64)$$

Die jetzt angewendeten Ausdrücke für $y_x^1(x)$ und $y_x^2(x)$ gelten annäherungsweise für die Sattelpunkte des von der Kurve $\Im h(\tau) = 0$ und der Kurve $\Re h(\tau) = 0$ begrenzten Gebietes.

3. Die Auswertung der Integrale für die Sattelpunkte des Gebietes G_2 (Fig. 6).

Es gilt im allgemeinen für die Integrale $y_x^1(x)$ und $y_x^2(x)$ mit $\Re(x) > 0$ und $\Re(\varkappa/x) < 1$ wegen Gleichung (17), (49)

$$y_x^1(x) = \left(1 + \frac{\operatorname{tg}\overline{\alpha_3}}{2} - \frac{\operatorname{tg}\overline{\alpha_4}}{2}\right)\frac{e^{xf(\tau_0)}}{\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + e^{i\psi}\sum_{n\equiv 0(2)}'(-1)^{\frac{n}{2}} B_n\right]$$
$$+ (\operatorname{tg}\overline{\alpha_3} + \operatorname{tg}\overline{\alpha_4})\,\frac{e^{xf(\tau_0)}}{2\pi}\left[e^{i\psi}\sum_{m\equiv 1(2)}(-1)^{\frac{m+1}{2}} D_m\right], \quad (65)$$

wobei α_3 und α_4 die Winkel zwischen den jeweiligen Bogenelementen von L_3 bzw. L_4 und der Tangente $T(\tau_0)$ sind; $\operatorname{tg}\overline{\alpha}$ bedeutet den mittleren Wert von $\operatorname{tg}\alpha$ für alle Elemente desjenigen Teiles der Kurve, auf dem der Integrand zu berücksichtigen ist. Eine für numerische Rechnungen brauchbare Form erhält man, wenn die Sattelpunkte nahe an die Grenzkurve $\Im h(\tau) = 0$ zwischen den Gebieten G_1 und G_2, im Gebiete G_2, in dessen Innern sie voraussetzungsgemäß liegen, heranrücken.

Wegen $\Re f(\tau_0) > 0$ wird auf L_3 der Wert $\Re f(\tau)$ von $\Re f(\tau) = \Re f(\tau_0)$ bis $\Re f(\tau) = -\infty$ laufen, daher wird auf L_3 ein Punkt τ_0' sein, wo $\Re f(\tau_0') = \Re f(-\tau_0) < 0$. Dieser Punkt τ_0' wird bei kleinem $\Im f(\tau)$ sich an $-\tau_0$

nähern. In Fig. 6 und von τ_0' angefangen bis $\tau = -\frac{\pi}{2} + \varepsilon$ wird sich dieser Teil der Kurve L_3 [den wir mit $L_3(\tau_0')$ bezeichnen], an L_1 schmiegen [bei $\Im f(\tau) = 0$ wird dieser Teil $L_3(\tau_0')$ ganz mit L_1 zusammentreffen] (Fig. 10). Analog den Überlegungen, wie für Gleichung (53), erhält man dann:

$$\frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_3(\tau_0')} e^{x f(\tau)}\,\mathrm{d}\tau'' = -\frac{e^{2\pi i x \Im f(\tau_0)}}{i\pi}\int\limits_{L_1} e^{x f(\tau)}\,\mathrm{d}\tau'$$

$$= -\frac{e^{-x\left(\overline{\operatorname{tg}\tau_0} - \left(\frac{\bar{x}}{x}\right)\overline{\tau_0}\right)}}{2i\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + e^{i\psi}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n B_n\right]. \quad (66)$$

Aus Gleichung (49) folgt:

$$\frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_3+L_4} e^{x f(\tau)}\,\mathrm{d}\tau' = \frac{e^{x f(\tau_0)}}{\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + e^{i\psi}\sum_{n\equiv 0\,(2)}'(-1)^{\frac{n}{2}} B_n\right]. \quad (67)$$

Die Summe

$$\frac{1}{i\pi}\left(\int\limits_{L_3} e^{x f(\tau)}\,\mathrm{d}\tau'' - \int\limits_{L_3(\tau_0')} e^{x f(\tau)}\,\mathrm{d}\tau'' + \frac{1}{i\pi}\int\limits_{L_4} e^{x f(\tau)}\,\mathrm{d}\tau''\right) \to 0 \quad (68)$$

konvergiert gegen Null, denn die Projektion von $(L_3 - L_3(\tau_0))$ auf $iT(\tau_0)$ ist entgegengesetzt zu der Projektion [ebenfalls auf $iT(\tau_0)$], jenes Teiles von L_4, auf den dem Integrand zu berücksichtigen ist[1]), und die obigen Integrationen werden sich bei kleinem $\Im f(\tau)$ annähernd aufheben. Somit erhalten wir:

$$y_x^1(x) = \frac{e^{x f(\tau_0)}}{\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + e^{i\psi}\sum_{n\equiv 0\,(2)}'(-1)^{\frac{n}{2}} B_n\right]$$

$$-\frac{e^{-x\left(\overline{\operatorname{tg}\tau_0} - \left(\frac{\bar{x}}{x}\right)\overline{\tau_0}\right)}}{2i\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + e^{i\psi}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n B_n\right]. \quad (69)$$

Für die Auswertung von $y_x^2(x)$ (mit den Sattelpunkten des Gebietes G_2) gilt wegen Gleichung (50), (16)

$$y_x^2(x) = \frac{-2e^{-\frac{x\pi}{2}}\,\mathfrak{Sin}\frac{x\pi}{2}\,e^{-x f(\tau_0)}}{i\pi}\left[a_0^0\,\Gamma(1/2)\,x^{-1/2} + e^{i\psi}\sum_{n\equiv 0\,(2)}' B_n\right]. \quad (70)$$

Ich danke den Herren Th. Sexl und E. Guth für die Anregung zu dieser Arbeit.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

[1]) Hier gilt die Überlegung, die für Gleichung (60) angewendet wurde.

(Mitteilung aus der Versuchsanstalt der Fried. Krupp A -G., Essen.)

Über den Entmagnetisierungsfaktor zylindrischer Stäbe.

Von **F. Stäblein** und **H. Schlechtweg** in Essen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1935.)

Besprechung der Arbeiten von Würschmidt sowie Neumann und Warmuth. § 1. Die allgemeinen Grundlagen; Würschmidtsche Integralgleichung; Polynomansatz für die Magnetisierung. Berechnung des Entmagnetisierungsfaktors aus der Magnetisierungsverteilung. § 2. Die Matrix des der Integralgleichung entsprechenden linearen Gleichungssystems und die Darstellungen des Entmagnetisierungsfaktors. Annäherung im Mittel durch Verwendung geeigneter Gewichtsfunktionen. § 3. Zahlenmäßige Ergebnisse. Darstellung der Magnetisierungsverteilung durch eine Parabel; Vergleich mit dem Versuch. § 4. Ein mit anderen Gewichten arbeitendes Verfahren. § 5. Zusammenfassung.

Zur Messung der Magnetisierungskurve verwendet man aus praktischen Gründen den Werkstoff mit Vorliebe in der Form eines zylindrischen Stabes. Um die zu einer bestimmten Feldstärke gehörige Magnetisierung versuchsmäßig zu bestimmen, kann man dann so verfahren, daß man um die Stabmitte eine kleine Spule legt und den bei Entfernung des Stabes auftretenden Galvanometerausschlag beobachtet. Hierbei ist zu beachten, daß bei Einwirkung eines äußeren homogenen Magnetfeldes ein zylindrischer Stab nicht homogen magnetisiert wird; letzteres ist nur beim Ellipsoid der Fall[1]). Bei einem Zylinder nimmt die Magnetisierung vielmehr von der Mitte aus nach den Enden zu allmählich ab. Bei dem beschriebenen Verfahren mißt man im wesentlichen die Magnetisierung der Stabmitte.

Etwas schwieriger ist die versuchsmäßige Bestimmung der Feldstärke $\mathfrak{H}$, die sich im Innern des Stabes einstellt, wenn man ihn in ein bekanntes, homogenes, äußeres Magnetfeld $\mathfrak{H}_a$ bringt. Die innere Feldstärke $\mathfrak{H}$ kann man sich erzeugt denken durch das Zusammenwirken des Außenfeldes $\mathfrak{H}_a$ mit einem entmagnetisierend wirkenden Feld, das herrührt von einer sich auf der Oberfläche des Zylinders ausbildenden freien Belegung, die ihrerseits durch die vorhandene Magnetisierung $\mathfrak{J}$ bestimmt ist. Das entmagnetisierende Feld stellt man in der Regel dar in der Form $-N\mathfrak{J}$, wo N als der Entmagnetisierungsfaktor bezeichnet wird; das wahre, innere Feld des Probezylinders ist dann

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_a - N\mathfrak{J}. \qquad \text{(I)}$$

[1]) Vgl. hierzu etwa J. Würschmidt, Theorie des Entmagnetisierungsfaktors und der Scherung von Magnetisierungskurven. Braunschweig 1925.

Ist demnach der Entmagnetisierungsfaktor bekannt, so läßt sich bei bestimmtem Außenfeld und bestimmter Magnetisierung der Stabmitte das in der Stabmitte herrschende wahre Feld aus (I) errechnen.

Die Berechnung des Entmagnetisierungsfaktors eines zylindrischen Probestabes wurde zuerst von Würschmidt[1]) durchgeführt unter gewissen idealisierenden Voraussetzungen, die wir hier im wesentlichen beibehalten werden. So mußte er der Einfachheit der Rechnung halber z. B. annehmen, daß die Suszeptibilität sich über die Länge des Stabes nicht verändere, was in Anbetracht dessen, daß der Zylinder nicht homogen magnetisiert ist, natürlich nur als eine erste Näherung aufgefaßt werden kann; den im folgenden durchgeführten Überlegungen ist dieselbe Voraussetzung zugrunde gelegt. Die Würschmidtschen Rechnungen lassen sich nun aber in bezug auf die praktische Anwendung nur schwerfällig handhaben. Das Problem wird dort zurückgeführt auf die Lösung eines linearen Gleichungssystems; dabei wird sukzessive von einer Näherung zur nächst besseren fortgeschritten, indem eine neue Gleichung und eine neue Unbekannte hinzugenommen wird; auf diese Weise erweist es sich als notwendig, bis etwa zu einem System von elf Gleichungen zu gehen. Daß eine solch hohe Anzahl von Gleichungen notwendig ist, deutet auf eine ziemlich langsame Konvergenz des Verfahrens. Eine spätere Arbeit von Neumann und Warmuth[1]) hat ebenfalls die Würschmidtsche Methode als Grundlage; wir werden später darauf zurückkommen.

Im folgenden soll ein Verfahren angegeben werden, das in anderer Weise als bei Würschmidt auf ein lineares Gleichungssystem führt. Es wird sich dabei herausstellen, daß schon durch Lösung eines Systems von nur zwei linearen Gleichungen für praktisch interessierende Verhältnisse eine ausreichende Übereinstimmung mit dem Versuch erzielt wird.

1. Die allgemeinen Grundlagen (die Würschmidtsche Integralgleichung). Die theoretische Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors ist dann möglich, wenn man neben der Magnetisierung noch die Suszeptibilität $\varkappa$ kennt; dann folgt mit

$$\mathfrak{J} = \varkappa \mathfrak{H} \tag{II}$$

aus der Definitionsgleichung (I) des Entmagnetisierungsfaktors:

$$N = \frac{1}{J/\mathfrak{H}_a} - \frac{1}{\varkappa}. \tag{1, 1}$$

[1]) H. Neumann u. K. Warmuth, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **11** [2], 25, 1932.

Wir nehmen nun für das folgende mit Würschmidt an, daß der betrachtete Probestab im Vergleich zu seinem Durchmesser so lang sei, daß die Magnetisierung und das innere Feld sich senkrecht zur Stabachse praktisch nicht ändere; beide Größen seien also lediglich Funktionen der Koordinaten x der Längserstreckung des Stabes; der Koordinatennullpunkt liege in der Stabmitte; der Radius des Zylinders sei gleich b. Um nun an irgendeiner Stelle x die Größe des entmagnetisierenden Feldes zu berechnen, hat man die Wirkungen der auf der Staboberfläche verteilten Belegungen zu summieren. Die an irgendeiner Stelle y auf einem Mantelstück der Länge $\mathrm{d}y$ befindliche freie Belegung erzeugt an einer anderen festen Stelle x in der Richtung der Stabachse das entmagnetisierende Feld:

$$+ b^2 \pi \frac{\mathrm{d}J(y)}{\mathrm{d}y} \mathrm{d}y \cdot \frac{x-y}{\sqrt{(x-y)^2 + b^2}^3}.$$

Das von allen Stellen y an der festen Stelle x erzeugte entmagnetisierende Feld ergibt sich durch Integration von y über die Länge $2l$ des Stabes. Zu diesem von der Mantelbelegung des Zylinders stammenden Teil des entmagnetisierenden Feldes kommt ein weiterer, der von den Belegungen der Zylinderendflächen herrührt; diese letztere Belegung kann man sich zur Vereinfachung der Rechnung für nicht zu kurze Stäbe auf den Kreisrand der Endfläche gleichmäßig verteilt denken; ihr Beitrag zum entmagnetisierenden Feld ist dann

$$- b^2 \pi J(l) \left(\frac{l-x}{\sqrt{(l-x)^2 + b^2}^3} + \frac{l+x}{\sqrt{(l+x)^2 + b^2}^3} \right).$$

Das gesamte innere Feld ist also

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_a + b^2 \pi \int_{-l}^{+l} J'(y) \frac{x-y}{\sqrt{(x-y)^2 + b^2}^3} \mathrm{d}y - b^2 \pi J(l) \left(\frac{l-x}{\sqrt{(l-x)^2 + b^2}^3} + \frac{l+x}{\sqrt{(l+x)^2 + b^2}^3} \right).$$

Mißt man x und y in Bruchteilen der halben Länge und setzt das Dimensionsverhältnis $b/l = p$, so erhält man mit (II) die *Würschmidtsche Integralgleichung*[1]) in dimensionsloser und in bezug auf die Endbelegungen etwas geänderter Form:

$$J(x) = \varkappa \mathfrak{H}_a + \varkappa p^2 \pi \int J'(y) \frac{x-y}{\sqrt{(x-y)^2 + p^2}^3} \mathrm{d}y - \varkappa p^2 \pi J(1) \left(\frac{1-x}{\sqrt{(1-x)^2 + p^2}^3} + \frac{1+x}{\sqrt{(1+x)^2 + p^2}^3} \right). \qquad (1, 2)$$

[1]) Siehe Fußnote 1, S. 630.

Man erkennt leicht, daß für schlanke Stäbe, d. h. kleines p, es nur in einem kleinen Gebiet der Größenordnung p an den Stabenden praktisch etwas ausmacht, ob man sich die Endbelegung im Schwerpunkt der Endfläche oder auf ihrem Rand denkt. Wir schreiben noch die Integralgleichung mit Hilfe einer partiellen Integration in einer einfacheren Form, in der wir sie im folgenden stets benutzen werden:

$$J(x) = \varkappa \mathfrak{H}_a + \varkappa p^2 \pi \int_{-1}^{+1} J(y) \frac{d^2}{dy^2} \frac{1}{\sqrt{(x-y)^2 + p^2}} dy. \qquad (1, 3)$$

Wie in der Einleitung bereits dargelegt wurde, ist für die Magnetisierung eine Funktion zu erwarten, die von der Stabmitte aus nach den Enden zu allmählich abnimmt; eine solche Funktion läßt sich in einem ziemlich weiten Bereich um die Stabmitte annähern durch ein Polynom. Wir machen daher mit Würschmidt den folgenden *Polynomansatz für die Magnetisierung*:

$$J(x) = \mathfrak{H}_a \sum_{\nu=0}^{n} c_\nu x^{2\nu}. \qquad (1, 4)$$

Bei passender Art der zu wählenden Näherungsmethode gelingt es, bereits mit $n = 1$ dem praktischen Bedürfnis zu genügen.

Die *Berechnung des Entmagnetisierungsfaktors* ist dann nach folgenden Richtlinien durchzuführen. Hat man für $J(0) = c_0$ einen guten Näherungswert, so kann N gemäß (1, 1) berechnet werden aus

$$N = \frac{1}{c_0} - \frac{1}{\varkappa}. \qquad (1, 5)$$

Hat man jedoch die Entwicklungskoeffizienten c_ν der Magnetisierung durch ein Verfahren gefunden, das *im Mittel* gut annähert, das also seiner Art nach nicht einen besonders guten Wert für die speziell ausgewählte Stelle $x = 0$ zu liefern braucht, so kann sich eine andere Darstellung des Entmagnetisierungsfaktors besser bewähren als die eben angegebene (1, 5). Man erhält sie aus der Magnetisierungs*verteilung* in folgender Weise. Aus der Definition (I) von N folgt wegen

$$J(x) = \varkappa \mathfrak{H}(x)$$

$$N(x) J(x) = \mathfrak{H}_a - \frac{J(x)}{\varkappa}.$$

Hieraus errechnet man unter Benutzung der aus der Integralgleichung (1, 3) zu erhaltenden Beziehung

$$\mathfrak{H}_a = \frac{J(x)}{\varkappa} - p^2 \pi \int_{-1}^{+1} J(y) \frac{d^2}{dy^2} \frac{1}{\sqrt{(x-y)^2 + p^2}} dy$$

die folgende *aus der Magnetisierungsverteilung erhaltene Darstellung des Entmagnetisierungsfaktors*:

$$N(x) = -p^2\pi \int_{-1}^{+1} \frac{J(y)}{J(x)} \frac{d^2}{dy^2} \frac{1}{\sqrt{(x-y)^2+p^2}}\, dy. \tag{1, 6}$$

Sein für die versuchsmäßige Messung benötigter Wert an der Stelle $x = 0$ ist

$$N(0) = -p^2\pi \int_{-1}^{+1} \frac{J(y)}{J(0)} \frac{d^2}{dy^2} \frac{1}{\sqrt{y^2+p^2}}\, dy. \tag{1, 7}$$

Kennt man die Lösung $J(x)$ der Integralgleichung (1, 3) in Form eines geeigneten Polynoms exakt, so sind die beiden Darstellungen (1, 5) und (1, 7) natürlich miteinander identisch. Bei der von uns späterhin benutzten Näherungsmethode, die die Magnetisierung nur im Mittel liefert, wird sich die Überlegenheit der Darstellung (1, 7) bei der numerischen Durchführung erweisen.

2. *Die Matrix des der Integralgleichung entsprechenden linearen Gleichungssystems und die Darstellungen des Entmagnetisierungsfaktors.* Schreibt man die Integralgleichung (1, 3) in der Form

$$J(x) - \varkappa p^2\pi \int_{-1}^{+1} J(y) \frac{d^2}{dy^2} \frac{1}{\sqrt{(x-y)^2+p^2}}\, dy - \varkappa \mathfrak{H}_a = 0,$$

so ergibt sich unter Benutzung des Polynomansatzes (1, 4) für $\mathfrak{J}(x)$ die folgende lineare Relation:

$$\sum_{\nu=0}^{n} c_\nu [x^{2\nu} - \varkappa p^2\pi F_{2\nu}(x)] - \varkappa = 0, \tag{2, 1}$$

wobei das Funktionensystem der $F_{2\nu}(x)$ definiert ist durch

$$F_{2\nu}(x) = \int_{-1}^{+1} y^{2\nu} \frac{d^2}{dy^2} \frac{1}{\sqrt{(x-y)^2+p^2}}\, dy. \tag{2, 2}$$

Die Würschmidtsche Methode[1]) läßt sich nun dadurch charakterisieren, daß die Funktion $F_{2\nu}(x)$ in der Umgebung der Stabmitte in eine Reihe nach x entwickelt wird, wobei zur Erleichterung der Rechnung geeignete Vernachlässigungen vorgenommen werden; nach Einsetzen dieser Reihenentwicklung in (2, 1) werden dann die c_ν durch Koeffizientenvergleichung bestimmt. In der Arbeit von Neumann und Warmuth[2]) werden die ersten c_ν auf die gleiche Weise berechnet, die c_ν mit höherem Index jedoch

[1]) Siehe Fußnote 1, S. 630. — [2]) Siehe Fußnote 1, S. 631.

mit einer weniger strengen graphischen Extrapolation; das Ergebnis ihrer Überlegungen besteht dann in der Angabe einer nur in dem Fall $\varkappa = \infty$ gültigen Interpolationsformel, die den Verlauf des mit den genannten c_ν berechneten Entmagnetisierungsfaktors gut wiedergibt. Um eine einfachere Lösungsmethode für das Gleichungssystem (2, 1) zu erhalten, könnte so vorgegangen werden, daß man (2, 1) multipliziert mit einer aus dem Funktionensystem der

$$x^{2\nu} - \varkappa p^2 \pi F_{2\nu}(x), \qquad \nu = 0, 1, 2, \ldots, n$$

beliebig gewählten Funktion und über x integriert[1]); jedoch würden hierdurch rechnerische Schwierigkeiten entstehen, ohne daß für das physikalische Problem viel gewonnen würde in Anbetracht der idealisierenden Voraussetzungen, unter denen schon die Würschmidtsche Integralgleichung gewonnen wurde.

Um eine einfache Methode anzugeben, nach der schon bei verhältnismäßig kleiner Wahl von n der Entmagnetisierungsfaktor ziemlich gut erhalten werden kann, machen wir (2, 1) in einem mit geeigneten Gewichten versehenem Mittel über x zu Null. Da bereits mit der Würschmidtschen Integralgleichung die Stelle $x = 1$ nur schlecht erfaßt wird, verwenden wir *Gewichtsfunktionen, die der Stabmitte ein großes Gewicht und den Stabenden ein kleines Gewicht geben*; sie seien

$$1 - x^2, \quad 1 - x^4, \quad \ldots$$

Wir ersetzen also die Forderung (2, 1) durch die folgende Näherung:

$$\int_{-1}^{+1} (1 - x^{2\varrho}) \left\{ \sum_{\nu=0}^{n} c_\nu \left[x^{2\nu} - \varkappa p^2 \pi F_{2\nu}(x) \right] - \varkappa \right\} \mathrm{d}x = 0$$

$$\text{für } \varrho = 0, 1, 2, \ldots \qquad (2, 3)$$

Hieraus erhält man das folgende lineare Gleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten c_ν:

$$\sum_{\nu=0}^{n} c_\nu \left[\frac{2\varrho}{(2\nu+1)(2\nu+2\varrho+1)} + \frac{\varkappa p^2 \pi}{2} (M_{2\varrho, 2\nu} - M_{0, 2\nu}) \right] = \varkappa \frac{2\varrho}{2\varrho+1}, \qquad (2, 4)$$

wobei $M_{2\varrho, 2\nu}$ gegeben wird durch

$$M_{2\varrho, 2\nu} = \int_{-1}^{+1} x^{2\varrho} F_{2\nu}(x) \, \mathrm{d}x. \qquad (2, 5)$$

Gemäß der Definition (2, 2) des Funktionensystems der $F_{2\nu}(x)$ und der Identität

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} \frac{1}{\sqrt{(x-y)^2 + p^2}} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{1}{\sqrt{(x-y)^2 + p^2}} \qquad (2, 6)$$

[1]) Es ergeben sich so die Normalgleichungen der Methode der kleinsten Quadrate.

gilt

$$M_{2\varrho,\,2\nu} = \int_{-1}^{+1}\int_{-1}^{+1} x^{2\varrho}\, y^{2\nu}\, \frac{\partial^2}{\partial y^2}\, \frac{1}{\sqrt{(x-y)^2+p^2}}\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y = M_{2\nu,\,2\varrho}. \quad (2,7)$$

Die Matrix der $M_{2\varrho,\,2\nu}$ ist also symmetrisch.

Zur tatsächlichen *Berechnung der Matrix der* $M_{2\varrho,\,2\nu}$ ist die explizite Darstellung des Funktionensystems der $F_{2\nu}(x)$ notwendig; wir schreiben $F_{2\nu}(x)$ in der Form

$$F_{2\nu}(x) = \frac{d^2}{\mathrm{d}x^2}\, \psi_{2\nu}(x), \quad (2,8)$$

wo wegen (2, 2) und (2, 6) gilt

$$\psi_{2\nu}(x) = \int_{-1}^{+1} \frac{y^{2\nu}}{\sqrt{(x-y)^2+p^2}}\, \mathrm{d}y. \quad (2,9)$$

Die Berechnung dieses Integrals liefert die Darstellung von $\psi_\nu(x)$ in der Form

$$\psi_\nu(x) = \chi_\nu(x) + b_\nu(x) \ln \frac{\sqrt{(x-1)^2+p^2}+1-x}{\sqrt{(x+1)^2+p^2}-1-x},$$

wo $\chi_\nu(x)$ algebraisch ist. Für die folgende Rechnung genügt es, sich auf den Fall $n=1$, d. h. die *Annäherung des Magnetisierungsverlaufs durch eine Parabel* zu beschränken:

$$J(x) = c_0 + c_1 x^2 = c_0\left(1 + \frac{c_1}{c_0}\, x^2\right). \quad (2,10)$$

Das Gleichungssystem (2, 4) reduziert sich dann auf nur zwei Gleichungen. Die Berechnung der dann noch verbleibenden $M_{2\varrho,\,2\nu}$ geschieht mit den folgenden speziellen Werten der $\psi_\nu(x)$:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_1(1) - \psi_1(-1) &= -2p - 2\sqrt{4+p^2} + \ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2},\\
\psi_2(1) + \psi_2(-1) &= 4p - 2\sqrt{4+p^2} + \left(1-\frac{p^2}{2}\right)\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2},\\
\psi_3(1) - \psi_3(-1) &= 6p - \frac{4}{3}p^3 + \left(-\frac{8}{3}+\frac{4}{3}p^2\right)\sqrt{4+p^2}\\
&\quad + \left(1-\frac{3}{2}p^2\right)\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2},\\
\psi_4(1) + \psi_4(-1) &= 8p - \frac{16}{3}p^3 + \left(-\frac{8}{3}+\frac{23}{6}p^2\right)\sqrt{4+p^2}\\
&\quad + \left(1-3p^2+\frac{3}{8}p^4\right)\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2},
\end{aligned}\right|$$

$$
\left.\begin{aligned}
\psi_5(1)-\psi_5(-1) &= 10p-\frac{40}{3}p^3+\frac{16}{15}p^5\\
&\quad+\left(-\frac{46}{15}+\frac{239}{30}p^2-\frac{16}{15}p^4\right)\sqrt{4+p^2}\\
&\quad+\left(1-5p^2+\frac{15}{8}p^4\right)\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2},\\
\psi_6(1)+\psi_6(-1) &= 12p-\frac{80}{3}p^3+\frac{32}{5}p^5+\\
&\quad+\left(-\frac{46}{15}+\frac{409}{30}p^2-\frac{103}{20}p^4\right)\sqrt{4+p^2}\\
&\quad+\left(1-\frac{15}{2}p^2+\frac{45}{8}p^4-\frac{5}{16}p^6\right)\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2},\\
\psi_7(1)-\psi_7(-1) &= 14p-\frac{140}{3}p^3+\frac{112}{5}p^5-\frac{32}{35}p^7\\
&\quad+\left(-\frac{352}{105}+\frac{887}{42}p^2-\frac{2167}{140}p^4+\frac{32}{35}p^6\right)\sqrt{4+p^2}\\
&\quad+\left(1-\frac{21}{2}p^2+\frac{105}{8}p^4-\frac{35}{16}p^6\right)\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2}.
\end{aligned}\right\}\quad(2,11)
$$

Weiterhin erweist sich noch die Benutzung der folgenden Ableitungen der $\psi_\nu(x)$ als notwendig:

$$
\left.\begin{aligned}
\psi_0'(x) &= -\frac{1}{\sqrt{(x-1)^2+p^2}}+\frac{1}{\sqrt{(x+1)^2+p^2}},\\
\psi_2'(x) &= \frac{1}{\sqrt{(x-1)^2+p^2}}(2x^2-4x+1+2p^2)\\
&\quad+\frac{1}{\sqrt{(x+1)^2+p^2}}(-2x^2-4x-1-2p^2)\\
&\quad+2x\ln\frac{\sqrt{(x-1)^2+p^2}+1-x}{\sqrt{(x+1)^2+p^2}-1-x},\\
\psi_4'(x) &= \frac{1}{\sqrt{(x-1)^2+p^2}}\left(\tfrac{1}{3}+\tfrac{9}{3}x+2x^2-\tfrac{34}{3}x^3+\tfrac{22}{3}x^4-\tfrac{4}{3}p^2\right.\\
&\quad\left.+\tfrac{26}{3}xp^2+\tfrac{14}{3}x^2p^2-\tfrac{8}{3}p^4\right)+\frac{1}{\sqrt{(x+1)^2+p^2}}\left(-\tfrac{1}{3}+\tfrac{9}{3}x\right.\\
&\quad\left.-2x^2-\tfrac{34}{3}x^3-\tfrac{22}{3}x^4+\tfrac{4}{3}p^2+\tfrac{26}{3}xp^2-\tfrac{14}{3}x^2p^2+\tfrac{8}{3}p^4\right)\\
&\quad+(4x^3-6xp^2)\ln\frac{\sqrt{(x-1)^2+p^2}+1-x}{\sqrt{(x+1)^2+p^2}-1-x}.
\end{aligned}\right\}\quad(2,12)
$$

Gemäß der Definition (2, 5) der $M_{2\varrho,2\nu}$ findet man

$$M_{00} = \int_{-1}^{+1} F_0(x)\,\mathrm{d}x = \int_{-1}^{+1} \psi_0''(x)\,\mathrm{d}x = \psi_0'(+1) - \psi_0'(-1)$$

oder

$$M_{00} = 2\left(-\frac{1}{p} + \frac{1}{\sqrt{4+p^2}}\right).$$

Ferner erhält man z. B.

$$M_{22} = \int_{-1}^{+1} x^2 F_2(x)\,\mathrm{d}x = \int_{-1}^{+1} x^2\,\psi_2'(x)\,\mathrm{d}x = x^2\,\psi_2'(x)\Big|_{x=-1}^{x=+1} - 2\int_{-1}^{+1} x\,\psi_2'(x)\,\mathrm{d}x.$$

Setzt man den Wert von $\psi_2'(x)$ ein aus (2, 12), so findet man

$$M_{22} = \frac{2}{p}(-1+2p^2) + \frac{2}{\sqrt{4+p^2}}(-7-2p^2) + 2\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2}$$

$$-4[\psi_3(1) - \psi_3(-1)] + 8[\psi_2(1) + \psi_2(-1)]$$

$$-2(1+2p^2)[\psi_1(1) - \psi_1(-1)] - 4\int_{-1}^{+1} x^2 \ln\frac{\sqrt{(x-1)^2+p^2}+1-x}{\sqrt{(x+1)^2+p^2}-1-x}\,\mathrm{d}x.$$

Das letztere Integral läßt sich durch partielle Integration ebenfalls sofort auf $\psi(\pm 1)$ zurückführen; es erhält den Wert

$$\frac{1}{3}\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2} + \frac{1}{3}[\psi_3(1) - \psi_3(-1)],$$

so daß sich M_{22} in der folgenden Form darstellt:

$$M_{22} = -\frac{2}{p} + 4p + \frac{-14-2p^2}{\sqrt{4+p^2}} + \frac{2}{3}\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2}$$

$$-\frac{16}{3}[\psi_3(1) - \psi_3(-1)] + 8[\psi_2(1) + \psi_2(-1)]$$

$$-2(1+2p^2)[\psi_1(1) - \psi_1(-1)]$$

Nach derselben Methode erhält man die übrigen $M_{2\varrho,2\nu}$; ihre Werte ergeben sich zu:

$$
\left.\begin{aligned}
M_{00} &= -\frac{2}{p} + \frac{2}{\sqrt{4+p^2}},\\
M_{02} &= -\frac{2}{p} + \frac{2}{\sqrt{4+p^2}} + 4p - 4\sqrt{4+p^2} + 2\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2},\\
M_{04} &= -\frac{2}{p} + \frac{2}{\sqrt{4+p^2}} + 24p - \frac{16}{3}p^3\\
&\quad + \left(-\frac{32}{3} + \frac{16}{3}p^2\right)\sqrt{4+p^2} + 4\left(1-\frac{3}{2}p^2\right)\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2},\\
M_{22} &= -\frac{2}{p} + \frac{2}{\sqrt{4+p^2}} - \frac{8}{9}p^3 + \left(-\frac{16}{9} + \frac{8}{9}p^2\right)\sqrt{4+p^2}\\
&\quad + \frac{4}{3}\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2},\\
M_{24} &= -\frac{2}{p} + \frac{2}{\sqrt{4+p^2}} + 12p + \frac{32}{75}p^5\\
&\quad + \left(-\frac{164}{25} + \frac{64}{75}p^2 - \frac{32}{75}p^4\right)\sqrt{4+p^2}\\
&\quad + \left(\frac{14}{5} - 2p^2\right)\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2},\\
M_{44} &= -\frac{2}{p} + \frac{2}{\sqrt{4+p^2}} + 16p - \frac{128}{1225}p^7\\
&\quad + \left(-\frac{416}{49} + \frac{768}{1225}p^2 - \frac{256}{1225}p^4 + \frac{128}{1225}p^6\right)\sqrt{4+p^2}\\
&\quad + \left(\frac{24}{7} - \frac{12}{5}p^2\right)\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2}.
\end{aligned}\right\} \quad (2,1)
$$

Da für die numerische Rechnung diese Ausdrücke (2, 13) noch etwas unhandlich sind, wird eine Reihenentwicklung nach p angegeben, die in dem praktisch in Frage kommenden Gebiet ($p \leqq \frac{1}{10}$) brauchbar ist. Zur Entwicklung des in (2, 13) auftretenden ln kann man sich Zähler und Nenner des Arguments in konvergente Reihen entwickelt denken; man erhält

$$
\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2} = -\ln\frac{p^2}{16} + \text{konvergente} \qquad (2,14)
$$

Potenzreihe in p^2, die mit p^2 beginnt. Zur Herstellung der letzteren Potenzreihe entwickelt man zweckmäßig den Differentialquotienten der betrachteten Funktion:

$$\frac{d}{dp}\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2} = -\frac{2}{p\sqrt{1+\frac{p^2}{4}}} = -\frac{2}{p} - \sum_{\sigma=1}^{\infty}\binom{-\frac{1}{2}}{\sigma}\left(\frac{p}{2}\right)^{2\sigma-1}.$$

Die Integration nach p ergibt unter Berücksichtigung der Darstellung (2, 14):

$$\ln\frac{\sqrt{4+p^2}+2}{\sqrt{4+p^2}-2} = -\ln\frac{p^2}{16} - \sum_{\sigma=1}^{\infty}\frac{\binom{-\frac{1}{2}}{\sigma}}{\sigma}\left(\frac{p}{2}\right)^{2\sigma}$$

$$= -\ln\frac{p^2}{16} + \frac{1}{2}\left(\frac{p}{2}\right)^2 - \frac{3}{16}\left(\frac{p}{2}\right)^4 + \frac{5}{48}\left(\frac{p}{2}\right)^6 \mp \dots \quad (2, 15)$$

Unter Einführung der Abkürzungen:

$$L = \ln\frac{p^2}{16} \quad \text{und} \quad t = \frac{p}{2} \qquad (2, 16)$$

erhält man die folgenden Reihenentwicklungen der $M_{2\varrho,2\nu}$:

$$\left.\begin{aligned}
M_{00} &= -\frac{1}{t} + 1 - \frac{1}{2}t^2 + \frac{3}{8}t^4 - \frac{5}{16}t^6,\\
M_{02} &= -2\,L - \frac{1}{t} - 7 + 8t - \frac{7}{2}t^2 + 1\cdot t^4 - \frac{29}{48}t^6,\\
M_{04} &= (-4+24t^2)\,L - \frac{1}{t} - \frac{61}{3} + 48t + \frac{67}{2}t^2 - \frac{128}{3}t^3 + \frac{93}{8}t^4 - \frac{33}{16}t^6,\\
M_{22} &= -\frac{4}{3}\,L - \frac{1}{t} - \frac{23}{9} + \frac{11}{2}t^2 - \frac{64}{9}t^3 + \frac{33}{8}t^4 - \frac{185}{144}t^6,\\
M_{24} &= \left(-\frac{14}{5}+8t^2\right)L - \frac{1}{t} - \frac{303}{25} + 24t + \frac{7}{6}t^2 - \frac{51}{4}t^4 + \frac{1024}{75}t^5 - \frac{337}{48}t^6,\\
M_{44} &= \left(-\frac{24}{7}+\frac{48}{5}t^2\right)L - \frac{1}{t} - \frac{783}{49} + 32t - \frac{113}{50}t^2 - \frac{57}{8}t^4 + \frac{163}{16}t^6.
\end{aligned}\right\} \quad (2, 17)$$

Unter Berücksichtigung des Parabelansatzes (2, 10) für die Magnetisierung reduziert sich hier das *Gleichungssystem* (2, 4) auf

$$\left.\begin{aligned}
c_0\left[1+\frac{3}{2}\varkappa(Q_{00}-Q_{02})\right] + c_1\left[\frac{1}{5}+\frac{3}{2}\varkappa(Q_{02}-Q_{22})\right] &= \varkappa\\
c_0\left[1+\frac{5}{4}\varkappa(Q_{00}-Q_{04})\right] + c_1\left[\frac{5}{21}+\frac{5}{4}\varkappa(Q_{02}-Q_{24})\right] &= \varkappa
\end{aligned}\right\} \quad (2, 18)$$

mit

$$Q_{\varrho\nu} = -p^2\frac{\pi}{2}M_{\varrho\nu} = -2\pi t^2 M_{\varrho\nu}. \qquad (2, 19)$$

Hieraus errechnet man leicht

$$\frac{c_1}{c_0} = -\varkappa\pi t^2 \frac{M_{00} + 5M_{04} - 6M_{02}}{\frac{8}{105} + \varkappa\pi t^2 (M_{02} + 5M_{24} - 6M_{22})}. \tag{2, 20}$$

Nunmehr ist *die auf die räumliche Verteilung der Magnetisierung gegründete Darstellung* (1, 7) *des Entmagnetisierungsfaktors* explizit durchzuführen; wir wollen dabei zunächst, einer späteren Diskussionsbemerkung halber, die Magnetisierung ansetzen in der Form

$$J(y) = \mathfrak{H}_a c_0 \left(1 + \frac{c_1}{c_0} y^2 + \frac{c_2}{c_0} y^4\right).$$

In dem Fall dieses Paragraphen ist $c_2 = 0$ zu setzen. Aus (1, 7) folgt

$$N(0) = -p^2\pi \int_{-1}^{+1} \left(1 + \frac{c_1}{c_0} y^2 + \frac{c_2}{c_1} y^4\right) \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} \frac{1}{\sqrt{y^2 + p^2}} \mathrm{d}y.$$

Unter Benutzung der Definition (2, 2) der $F_{2\nu}(x)$ und der Definition (2, 8) der $\psi_{2\nu}(x)$ erhält man:

$$N(0) = -p^2\pi \left[\psi_0''(0) + \frac{c_1}{c_0} \psi_2''(0) + \frac{c_2}{c_0} \psi_4''(0)\right]. \tag{2, 21}$$

Ausgehend von (2, 12) berechnet man leicht

$$\left.\begin{aligned} \psi_0''(0) &= -\frac{2}{\sqrt{1+p^2}^3}, \\ \psi_2''(0) &= 2\ln\frac{\sqrt{1+p^2}+1}{\sqrt{1+p^2}-1} - \frac{6}{\sqrt{1+p^2}^3}(1+2p^2), \\ \psi_4''(0) &= -6p^2\ln\frac{\sqrt{1+p^2}+1}{\sqrt{1+p^2}-1} + \frac{2}{\sqrt{1+p^2}^3}(1+8p^2+6p^4). \end{aligned}\right\} \tag{2, 22}$$

Einsetzen dieser Ausdrücke in (2, 21) liefert nach Reihenentwicklung mit Benutzung von (2, 15) die aus der Magnetisierungs*verteilung* errechnete Darstellung des Entmagnetisierungsfaktors:

$$N = 2p^2\pi \left\{1 - 6t^2 + 30t^4 - 140t^6 - \frac{c_1}{c_0}\left[-2\ln t - 3 - 4t^2 + 51t^4 - \frac{880}{3}t^6\right] + \frac{c_2}{c_0}\left[-24t^2\ln t + 1 + 26t^2 - 42t^4 + 208t^6\right]\right\}. \tag{2, 23}$$

Da die in diesem Paragraphen durchgeführte Rechnung gemäß dem Ansatz (2, 3) für die Magnetisierung eine Näherung *im Mittel* liefert, so ist von der letzteren Formel, die sich auf die Koeffizienten c_1/c_0 und c_2/c_0 der Magnetisierungs*verteilung* stützt, ein Vorzug zu erwarten gegenüber jener

Darstellung, die nur den für die *Stabmitte* berechneten Wert c_0 der Magnetisierung benutzt:

$$N = \frac{1}{c_0} - \frac{1}{\varkappa}. \qquad (1, 5); (2, 24)$$

Da in dem hier betrachteten Falle $c_2 = 0$ zu setzen ist, so erfolgt die numerische Berechnung der beiden soeben angegebenen Werte des Entmagnetisierungsfaktors mit Hilfe der aus den zwei Gleichungen (2, 18) erhaltenen Koeffizienten. Setzt man den Wert für das Verhältnis c_1/c_0 ein in die interessantere Formel (2, 23), so ergibt sich eine für die praktische Verwendung reichlich unhandliche Formel, aus der sich jedoch folgendes ersehen läßt. In dem Grenzfall unendlich großer Suszeptibilität, der z. B. bei hochpermeablen Werkstoffen weitgehend realisiert ist, und eines sehr schlanken Stabes ($t \to 0$) strebt

$$\frac{c_1}{c_0} \to -1$$

und

$$N \to 4 p^2 \pi \ln \frac{2}{p} \to 0.$$

Nun ist aber, wie bereits bekannt[1]), der Entmagnetisierungsfaktor des homogen magnetisierten, schlanken Ellipsoids

$$N_{\text{ell}} = 4 p^2 \pi \left(\ln \frac{2}{p} - 1 \right). \qquad (2, 25)$$

Unsere Lösung ist also so, daß sich für $\varkappa \to \infty$, $t \to 0$ der Entmagnetisierungsfaktor des Zylinders stetig anschließt an den des Ellipsoids.

In dem anderen interessanten Grenzfall $\varkappa \to 0$, $t \to 0$ findet man

$$\lim_{\substack{\varkappa \to 0 \\ t \to 0}} N = 2 p^2 \pi \, (1 + 420 \, \pi \varkappa t^2 \ln t). \qquad (2, 23')$$

Auch hier verschwindet der Entmagnetisierungsfaktor mit auf Null abnehmendem p. Für $\varkappa = 0$, $t \to 0$ ergibt sich der Wert, den man bei Berechnung desjenigen Entmagnetisierungsfaktors erhält, der zu einem nur von den Endbelegungen des Stabes herrührenden entmagnetisierenden Feld gehört; dieses letztere entmagnetisierende Feld hat nämlich, wenn man sich die Belegung in dem Schwerpunkt der Endflächen konzentriert denkt, den Betrag $-2 p^2 \pi J$ (0).

3. Zahlenmäßige Ergebnisse. Führt man für verschiedene p und $\varkappa$ die Lösung des Gleichungssystems (2, 18) numerisch durch, sowie die Be-

[1]) Vgl. z. B. L. Graetz, Handb. d. Elektr. u. d. Magn. **4**, 151. Leipzig 1920.

rechnung des Entmagnetisierungsfaktors nach (2, 23) und (2, 24), so erhält man die in Tabelle 1 angegebenen Werte. Man ersieht aus ihr insbesondere, daß man nach der auf $J(0) = c_0$ gegründeten Formel (2, 24) negative Entmagnetisierungsfaktoren für kleine p und $\varkappa$ erhält, während die aus der Magnetisierungs*verteilung* erhaltenen Zahlen physikalisch sinnvoll bleiben; dies Ergebnis liegt ganz in dem Sinne der in dem vorigen Paragraphen an Formel (2, 23) und (2, 24) geknüpften Bemerkungen. Das physikalisch sinnlose Ergebnis wurde ebenso erhalten, daß von einer Funktion (nämlich der Magnetisierung), deren Verlauf nur *im Mittel* bekannt ist, ein spezieller Wert (nämlich der für $x = 0$) benutzt wurde.

Tabelle 1. Die mit den Gewichten $1 - x^2$ und $1 - x^4$ ermittelten Entwicklungskoeffizienten der Magnetisierung und die Entmagnetisierungsfaktoren.

	p	c_0	$\frac{c_1}{c_0}$	$N = \frac{1}{c_0} - \frac{1}{\varkappa}$	N berechnet aus der Verteilung
$\varkappa = \infty$	$^1/_{10}$	5,502 4	— 0,663 0	0,181 7	0,186 1
	$^1/_{25}$	22,073	— 0,776 2	0,045 30	0,047 66
	$^1/_{50}$	68,427	— 0,827 5	0,014 61	0,015 43
	$^1/_{100}$	222,27	— 0,862 3	0,004 499	0,004 744
	$^1/_{250}$	1107,8	— 0,891 1	0,000 902 7	0,000 945 2
	$^1/_{500}$	3842	— 0,903 4	0,000 260 3	0,000 270 7
$\varkappa = 1000$	$^1/_{10}$	5,476 6	— 0,662 5	0,181 6	0,186 1
	$^1/_{25}$	21,675	— 0,774 2	0,045 14	0,047 57
	$^1/_{50}$	64,783	— 0,821 3	0,014 44	0,015 33
	$^1/_{100}$	188,13	— 0,843 5	0,004 316	0,004 654
	$^1/_{250}$	579,04	— 0,806 5	0,000 727 0	0,000 865 1
	$^1/_{500}$	898,72	— 0,673 6	0,000 112 7	0,000 208 2
$\varkappa = 100$	$^1/_{10}$	5,254 3	— 0,657 8	0,180 3	0,185 1
	$^1/_{25}$	18,637	— 0,757 0	0,043 66	0,046 73
	$^1/_{50}$	43,613	— 0,772 0	0,012 93	0,014 56
	$^1/_{100}$	77,194	— 0,707 0	0,002 954	0,004 003
	$^1/_{250}$	100,57	— 0,438 3	— 0,000 057	0,000 516 0
	$^1/_{500}$	101,86	— 0,202 4	— 0,000 183	0,000 080 14
$\varkappa = 10$	$^1/_{10}$	3,724 8	— 0,614 7	0,168 5	0,177 1
	$^1/_{25}$	7,585 5	— 0,618 7	0,031 83	0,040 03
	$^1/_{50}$	9,605 6	— 0,481 4	0,004 106	0,010 03
	$^1/_{100}$	10,142	— 0,270 0	— 0,001 40	0,001 917
	$^1/_{250}$	10,082	— 0,078 56	— 0,000 816	0,000 175 0
	$^1/_{500}$	10,029	— 0,025 31	— 0,000 294	0,000 032 01
$\varkappa = 1$	$^1/_{10}$	0,907 8	— 0,371 3	0,101 6	0,131 5
	$^1/_{25}$	1,002 4	— 0,218 9	— 0,099 8	0,020 64
	$^1/_{50}$	1,007 5	— 0,101 0	— 0,007 443	0,004 089
	$^1/_{100}$	1,003 7	— 0,037 73	— 0,003 716	0,000 808 3
	$^1/_{250}$	1,000 96	— 0,008 520	— 0,000 961	0,000 108 6
	$^1/_{500}$	1,000 30	— 0,002 577	— 0,000 303 9	0,000 025 83

In Fig. 1 und 2 ist der *Entmagnetisierungsfaktor* graphisch dargestellt als Funktion von $1/p$ bzw. $\varkappa$. Die Ordinate ist dabei nicht der Wert des Entmagnetisierungsfaktors selbst; er wird hier angegeben in Einheiten des Wertes, der gemäß der Theorie bei $\varkappa = 0$ gilt; aufgetragen ist also $N/N_{\varkappa=0} = N/2\,p^2\,\pi$. Der in Fig. 1 bei festem $\varkappa$ auftretende Höchstwert von $N/2\,p^2\,\pi$, der übrigens nicht einen Höchstwert von N selbst im Gefolge hat, hängt zusammen mit einem entsprechenden Höchstwert von $|c_1|/c_0$; die letztere

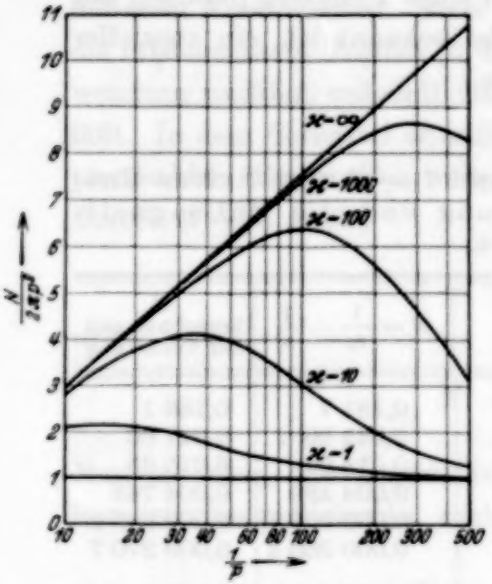


Fig. 1. Der Entmagnetisierungsfaktor als Funktion des Dimensionsverhältnisses für verschiedene Suszeptibilitäten.

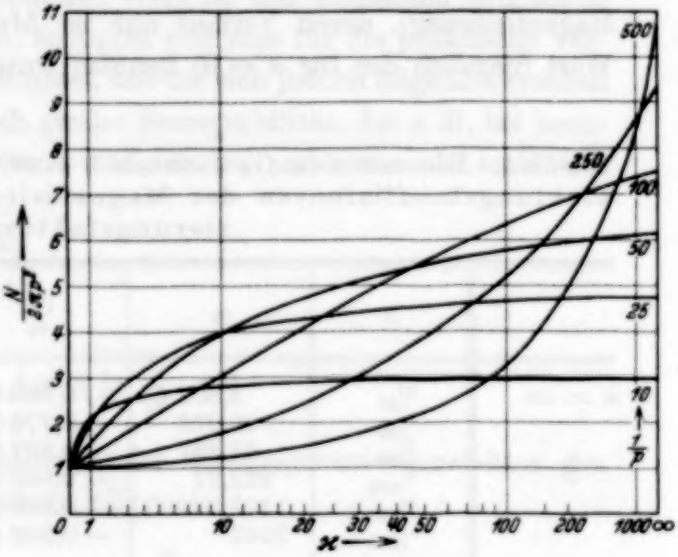


Fig. 2. Der Entmagnetisierungsfaktor als Funktion der Suszeptibilität für verschiedene Dimensionsverhältnisse.

Tatsache läßt sich physikalisch so formulieren, daß es zu jedem ein geeignetes Dimensionsverhältnis p gibt, daß der freie Magnetismus am meisten nach der Stabmitte zu liegt. Man überzeugt sich leicht, daß N bei festem $\varkappa$ mit fallendem p monoton abnimmt. Die von Neumann und Warmuth gefundene Gerade ist als Spezialfall in Fig. 1 enthalten. In Fig. 2 ist die Suszeptibilität $\varkappa$ als Abszisse aufgetragen; um den gesamten Bereich $0 \leqq \varkappa \leqq \infty$ in eine endliche Figur zu bekommen, wurde $\varkappa$ projektiv transformiert in die Größe

$$\lambda = \frac{1 + 0{,}1\,\varkappa}{1 + 0{,}01\,\varkappa} \qquad (1 \leqq \lambda \leqq 10)$$

und die letztere logarithmisch aufgetragen. Man sieht, wie für $p \to 0$ sich die Kurven immer mehr dem konstanten Wert $N/2\,p^2\,\pi = 1$ anschmiegen. Die in dieser Fig. 2 auftretenden Überschneidungen treten übrigens, wie schon aus Fig. 1 zu entnehmen ist, nicht mehr auf, wenn man N selbst als Ordinate aufträgt; im übrigen nimmt der Entmagnetisierungsfaktor mit fallender Suszeptibilität ab für jedes Dimensionsverhältnis.

Die *Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch* zeigt Tabelle 2, in der die von Shuddemagen und die von Würschmidt gemessenen Werte[1]) angegeben sind; insbesondere ist die gute Übereinstimmung beachtlich zwischen den von uns für $\varkappa = \infty$ berechneten Zahlen und denen, die Würschmidt für unendlich große Suszeptibilität versuchsmäßig erhielt, indem er den Prüfstab nach jeder Magnetisierungsstufe erschütterte. Zum Vergleich sind in der genannten Tabelle noch die etwas höher liegenden Werte für das Ellipsoid angegeben, die mit Hilfe von Formel (2, 25) berechnet werden können.

Tabelle 2. Vergleich zwischen Versuch und Theorie.

p	$N_{\text{Shuddemagen}}$ $\Phi = 0{,}32$ cm	$N_{\text{Shuddemagen}}$ $\Phi = 0{,}6 - 2{,}0$ cm	$N_{\text{Würschmidt}}$ $\varkappa = \infty$	$N_{\text{berechnet}}$ für $\varkappa = \infty$	$N_{\text{Ellipsoid}}$
$1/10$	0,220	0,204	—	0,186 1	0,2549
$1/25$	0,0515	0,0467	0,0476	0,047 66	0,0587
$1/50$	0,0160	0,0144	0,0153	0,015 43	0,0181
$1/100$	0,0046	0,0042	—	0,004 744	0,0054

4. Ein mit anderen Gewichten arbeitendes Verfahren. Die mathematische Aufgabe des vorliegenden Problems besteht darin, die mit Hilfe des Polynomansatzes (1, 4) aus der Würschmidtschen Integralgleichung erhaltene lineare Relation (2, 1) möglichst gut anzunähern. In § 2 wurde diese Aufgabe gelöst mit Hilfe der Gewichtsfunktionen $1 - x^2$ und $1 - x^4$. Ein anderer Lösungsansatz könnte davon ausgehen, die linke Seite von (2, 1) anschaulich zu deuten als eine veränderliche Kraftdichte, mit der ein in Richtung der x-Achse erstreckter Balken symmetrisch zu seiner Mitte belastet sei; diese Kraftdichte soll nun in Annäherung an (2, 1) möglichst gut zu Null gemacht werden. Dies kann man dadurch zu erreichen suchen, daß man die Resultante dieser Krattdichte zu Null macht und außerdem noch einige ihrer auf die Mitte bezogenen Momente. Der demgemäß getroffene Ansatz

$$\int_{-1}^{+1} x^{2\varrho} \left\{ \sum_{\nu=0}^{n} c_\nu [x^{2\nu} - \varkappa p^2 \pi F_{2\nu}(x)] - \varkappa \right\} dx = 0 \text{ für } \varrho = 0,1,2,\ldots, n \quad (4, 1)$$

führt auf das lineare Gleichungssystem:

$$\sum_{\nu=0}^{n} c_\nu \left(\frac{1}{2\nu + 2\varrho + 1} - \frac{\varkappa p^2 \pi}{2} M_{2\varrho, 2\nu} \right) = \frac{\varkappa}{2\varrho + 1}. \quad (4, 2)$$

Man kann den Ansatz (4, 1) auffassen als eine Mittelbildung mit den Gewichten $1, x^2, x^4$, die jedoch die Stabenden mit starkem Gewicht belegen, obwohl für diese die Ausgangsintegralgleichung physikalisch ihren Sinn verliert. Indem man sich auf den Fall $n = 2$ beschränkt, läßt sich dann mit

[1]) Vgl. z. B. J. Würschmidt, ZS. f. Phys. **19**, 395, 1923.

Hilfe der Ergebnisse von § 2 und dem Gleichungssystem (4, 2) der Entmagnetisierungsfaktor sowohl aus der Magnetisierungsverteilung [Formel (2, 23)] als auch aus der Magnetisierung der Stabmitte [Formel (2, 24)] berechnen. Aus denselben Gründen wie oben ist hier von der auf die Magnetisierungsverteilung gegründeten Darstellung des Entmagnetisierungsfaktors der bessere Wert für ihn zu erwarten. In der Tat liefert die Berechnung aus der Magnetisierung der Stabmitte (2, 24) in dem Grenzfall $\varkappa = \infty$, $t \to 0$ den negativen und daher physikalisch sinnlosen Wert

$$\lim_{\substack{\varkappa \to \infty \\ t \to 0}} N = -40\,\pi\,t^3\,L^2.$$

Berechnet man nun aber den Entmagnetisierungsfaktor aus der Verteilung, so ergeben sich für $\varkappa = \infty$ und verhältnismäßig großes p zwar einigermaßen brauchbare Werte, für $\varkappa < 100$ bei kleinem p jedoch wieder negative, die begleitet sind von positiven Werten von c_1; daß ein positiver Betrag von c_1 zu negativem N führen kann, ist ohne weiteres aus dem Bau von Formel (2, 23) ersichtlich, da dort das Glied $c_1/c_0 \cdot 2 \ln t$ den Hauptbeitrag liefert. Ein positives c_1 bedeutet anschaulich, daß die Magnetisierung von der Stabmitte aus zunächst anwächst (!), um dann erst später zu fallen; es ist einleuchtend, daß eine derartig schlechte Annäherung an die wirkliche Magnetisierungsverteilung nicht zu einem richtigen Entmagnetisierungsfaktor führt.

Der Grund, daß die soeben betrachtete Näherungsmethode versagt, dürfte darin liegen, daß der Ansatz (4, 1) die in der Würschmidtschen Integralgleichung nur unvollständig berücksichtigten Endbelegungen des Stabes mit zu großem Gewicht versieht.

5. Zusammenfassung. Es wird der Entmagnetisierungsfaktor zylindrischer Stäbe berechnet nach einer Methode, die gegenüber der Würschmidtschen Theorie erheblich vereinfacht ist, wenn auch der Ausgangspunkt der Rechnung gleichbleibt. Um Werte zu erhalten, die mit den versuchsmäßig bestimmten für praktische Bedürfnisse ausreichend in Übereinstimmung stehen, genügt bereits die Lösung eines Systems von nur zwei linearen Gleichungen. Die Abhängigkeit des Entmagnetisierungsfaktors von dem Dimensionsverhältnis und der Suszeptibilität wird in Form einer Tabelle angegeben, die leicht zu graphischer Interpolation verwendet werden kann. Es ist scharf zu unterscheiden zwischen der Berechnung des Entmagnetisierungsfaktors aus der Magnetisierung der Stabmitte und aus der Magnetisierungsverteilung; der letzteren Art ist der Vorzug einzuräumen, da die vorliegende Theorie eine Annäherung der Magnetisierung im Mittel liefert.

Untersuchungen von Koronaentladungen mit der Nebelkammer.

Von **H. Kroemer** in Aachen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1935.)

An Hand von Nebelaufnahmen mit der Wilson-Kammer wird gezeigt, daß sich Koronaentladungen bei etwa 10^{-6} sec aus einzelnen gleichzeitig entstehenden Kanälen, die je nach der Polarität verschiedenartigen Verlauf haben, aufbauen. Vorhandensein von Raumladung in den Kanälen wird nachgewiesen[1]).

In einer früheren Arbeit des Verfassers[2]) ist gezeigt worden, daß man bei Untersuchung elektrischer Entladungen in der Wilsonschen Nebelkammer kanalartig verlaufende Entladungsbahnen sichtbar machen kann, die ein räumliches Gegenstück zu den bekannten Lichtenbergschen Figuren darstellen.

Diese aussichtsreiche Methode zum Studium von Vorentladungen ist in letzter Zeit auch in verschiedenen anderen Veröffentlichungen[3]) behandelt worden. An dieser Stelle soll kurz über meine weiteren Resultate berichtet werden.

Die Versuchsmethode zur Erfassung von Ionisationsvorgängen während der Aufbauzeit der Entladung besteht im wesentlichen darin, einen kurzzeitigen Spannungsstoß im richtigen Augenblick auf Elektroden innerhalb der Wilson-Kammer zu schalten und dann für intensive Belichtung der auftretenden Nebelspur für die photographische Aufnahme zu sorgen. Da die bei solchen Vorentladungsprozessen entstehenden Nebelspuren von Ionisationskanälen mitunter ein sehr verzweigtes räumliches Gebilde darstellen, können sie naturgemäß nur durch räumliche Betrachtung voll ausgewertet werden. Durch Herstellung von *Stereoaufnahmen* ist es gelungen, solche vielfach verzweigten und verästelten Kanäle in ihrem räumlichen Verlauf gut zu erfassen.

---

[1]) Erweiterter Bericht über einen Vortrag des Verfassers am 26. Januar 1935 auf einer Gautagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft und der Deutschen Gesellschaft für techn. Physik in Düsseldorf. Die Fig. 2, 3, 5 und 6 wurden bei diesem Vortrag vorgeführt; Aufnahmen von der Art der Fig. 2 und 3 sind am 25. September 1934, erste Nebelaufnahmen von Entladungen bereits am 22. Februar 1934 der Deutschen Notgemeinschaft vorgelegt worden. — [2]) H. Kroemer, Arch. f. Elektrot. **28**, 703, 1934. — [3]) U. Nakaja u. F. Jamasaki, Nature **134**, 496, 1934; C. D. Bradley u. L. B. Snoddy, Phys. Rev. **47**, 541, 1935; H. Raether, ZS. f. Phys. **94**, 567, 1935.

Fig. 1 bringt eine Nebelspur vom Vorprozeß einer positiven Entladung[1]), die überhaupt für Entladungsformen positiver Art an Spitzen typisch ist. Bei negativer Spannung erhält man bei dieser Elektrodenform einige diffuse,

Fig. 1. Nebelspur von positivem Spannungsstoß an halbkugeliger Elektrode von 2,8 mm Durchmesser. Kugelförmige Kathode (links) geerdet. Stoßspannung $U = 16$ kV. Stoßdauer $T = 6 \cdot 10^{-5}$ sec.

Fig. 2. Nebelaufnahme von positiver Entladung an Draht von 0,1 mm Durchmesser. $U = 11{,}5$ kV, $T = 2 \cdot 10^{-6}$ sec.

kurze Kanäle. Fig. 2 zeigt Entladungskanäle von positivem Draht von 0,1 mm Durchmesser. Die Kanäle, bei anderen Aufnahmen teilweise verzweigt, sind nach einem geerdeten Belag an der Deckplatte der Kammer und nach dem geerdeten Kolben gerichtet. Die nebenstehende Fig. 3 gibt Spuren wieder, wie man sie bei negativen Stoßspannungen von 10^{-6} sec erhält.

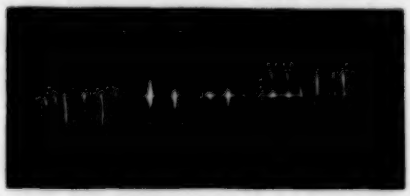


Fig. 3. Spuren von negativer Entladung an Draht. $U = 20$ kV, $T = 2 \cdot 10^{-6}$ sec.

Es fragt sich nun, wie man die Nebelspuren zu deuten hat. Bekanntlich tritt die Nebelbildung durch Kondensation von übersättigtem Wasserdampf an sogenannten Kondensationskeimen, z. B. Staubteilchen, Ionen, chemisch wirksamen Kernen ein[2]). Die nächstliegende Annahme bei der Beurteilung der Spuren ist nun die, Ionen, die ja beim Stoßprozeß im Entladungskanal entstehen, als Ursache der Kondensation anzusprechen. Aus den folgenden Gründen ist aber hier Vorsicht geboten. Seit den Untersuchungen von Wilson[3]) weiß man, daß Kondensation an normalen Ionen nur bei Expansionsverhältnissen größer als 1,25 auftritt. Nun hat es sich gezeigt, daß man schon bei sehr kleinen Expansionen, unter Umständen unter dem Expansionsgrad von 1,1, Nebelfiguren von Ent-

[1]) Sämtliche Aufnahmen im natürlichen Maßstab. — [2]) Zusammenfassenden Bericht siehe K. Przibram, Jahrb. d. Radioaktiv. u. Elektronik **8**, 285, 1911. — [3]) C. T. R. Wilson, Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **192**, 403, 1899.

ladungen erhalten kann. Vergrößerung der Expansion wirkt sich dahin aus, daß aus den Bahnen mehr Einzelheiten hervortreten und daß ein weiterer Bereich um die Elektroden erfaßt wird. Die veröffentlichten Nebelbahnen sind bei Expansionsgraden von 1,25 (mit Ausnahme von Fig. 1 mit einem Expansionsverhältnis von 1,31) aufgenommen.

Um festzustellen, ob die Wassertröpfchen tatsächlich an geladenen Trägern kondensieren, wurden Ablenkversuche an den Nebelspuren in elektrischen Feldern angestellt. Es stellte sich heraus, daß man eine Beeinflussung erhält, wenn man ein Ablenkfeld so spät anlegt, daß die eigentliche Stoßspannung bereits abgeklungen ist, und andererseits so früh, daß noch keine Kondensation auftreten kann. Die Ablenkversuche, über die an anderer Stelle ausführlicher berichtet wird[1]), lassen auf das Vorhandensein positiver Raumladung schließen.

Ein noch schönerer Beweis für die Existenz von Raumladung konnte durch Versuche mit kurzdauernden Wechselspannungsstößen erbracht werden. Fig. 4 zeigt eine Stereoaufnahme, die durch Einwirken eines ge-

Fig. 4. Stereoaufnahme von einer Elektrodenanordnung wie in Fig. 2 und 3. Stoßspannung negativ ($U = 14{,}5$ kV, $T = 10^{-6}$ sec) mit anschließenden hochfrequenten Schwingungen um die Spannungs-Nullinie.

dämpften Schwingungszuges von einigen 10^7 Hertz mit anfangs und hauptsächlich negativer Amplitude erhalten wurde. Man berücksichtige, daß bei reinem Gleichspannungsstoß gleicher Amplitude und Dauer Figuren wie Fig. 2 und 3 entstehen. Die Stereoaufnahme zeigt: vom Ende der Ionisierungskanäle, die zuerst durch den negativen Stoß entstehen, wachsen bei der Umpolung bzw. unter dem Einfluß der hochfrequenten Schwingung neue Kanäle in den Raum vor. Es ist hier ein direkter Beweis für das Vorhandensein von Raumladung zu erblicken.

Man muß annehmen, daß bei der Entstehung der zu beobachtenden Spuren sekundäre Prozesse, z. B. Dissoziation von Molekülen, Bildung von Stickstoffverbindungen usw. mit eine Rolle spielen. Bei größerer Expansion werden dann auch Ionen unmittelbar Veranlassung zu Tröpfchenbildung geben, während wahrscheinlich bei kleinerem Expansionsgrad nur größere

[1]) Erscheint demnächst im Arch. f. Elektrotechn.

Ionenkomplexe, die bekanntlich bei Spitzenströmen auftreten[1]), nebelbildend wirken.

Fig. 5 bringt Lawinenkanäle an einer Drahtelektrode in Stickstoff bei kurzzeitigem Wechselspannungsstoß (Spannung hauptsächlich negativ). Die Analogie zu der positiven Lichtenbergschen Figur ist hier besonders

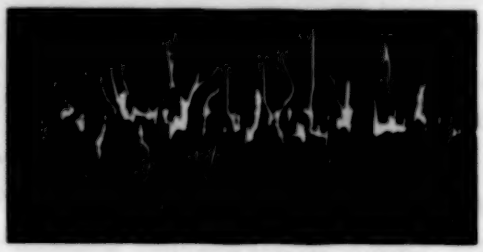


Fig. 5. Aufnahme von Lawinenkanälen in Stickstoff mit Spannungskurve gleicher Form und Höhe wie in Fig. 4.

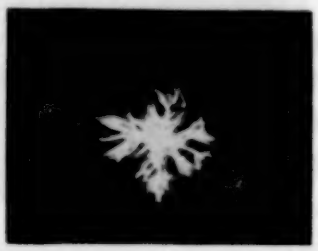


Fig. 6. Lichtenbergsche Figur von positiver Spitze. $U = 14{,}5$ kV. Spannungsverlauf ähnlich dem bei Fig. 4 und 5.

bemerkenswert. Zum Vergleich zeigt Fig. 6 eine solche Lichtenbergsche Figur von einem Spannungsstoß gleicher Form und Höhe mit überwiegend positiver Spitze auf photographischer Platte.

In Fig. 7 wird eine räumliche Aufnahme wiedergegeben, die die Bildung von Entladungskanälen zwischen zwei ausgespannten Drähten in ihrer

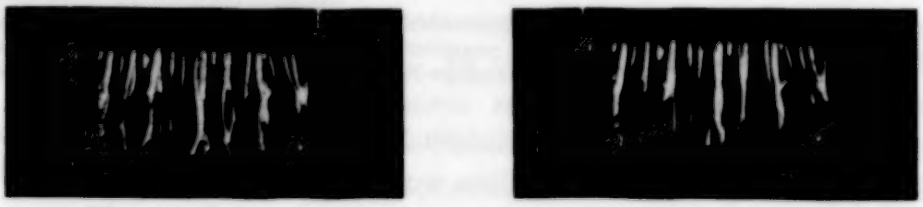


Fig. 7. Stereoaufnahme einer Lawinenbildung bei der Anordnung Draht-Draht. Drahtdurchmesser: 0,1 mm. Abstand der Drähte: 11 mm. Oberer Draht positiv. $U = 11$ kV, $T = 10^{-6}$ sec.

räumlichen Entwicklung besonders eindringlich vor Augen führt. Die Kanäle werden offenbar von dem oberen positiven Draht aus in den Raum vorgetrieben, verzweigen sich teilweise unterwegs und laufen bei der Kathode wieder zusammen. Die charakteristischen kurzen, geraden Entladungsformen des negativen Drahtes (siehe Fig. 3) erscheinen wieder an der unteren Elektrode. Ob die Lawinenkanäle etwa von beiden Elektroden aus gleichzeitig sich entgegenwachsen, soll hier durch weitere Versuche geklärt werden.

[1]) J. S. Townsend, Handb. d. Radiologie I, S. 113.

Untersucht wurde noch, wie sich die Oberflächenbeschaffenheit der drahtförmigen Elektrode auf Größe und Verlauf der Ionisierungskanäle auswirkt. Die bisher gezeigten Figuren sind an blanken Elektroden entstanden. Es zeigte sich, daß bei negativem Draht Zahl und Ausdehnung der Kanäle zurückgehen, wenn der Draht stark oxydiert ist. Bei positivem Draht ist kein auffälliger Unterschied im Aussehen der Kanäle festzustellen. Die Fortführung dieser Versuche verspricht neue Beiträge zur Theorie des Geigerschen Zählrohres zu liefern.

Neue Versuche mit noch kürzerer Stoßdauer von der Größenordnung einiger 10^{-7} sec brachten Entladungsfiguren von ähnlichem Verlauf wie die hier mitgeteilten. In diesen kurzen Zeiten bewegen sich die positiven Ionen nicht merklich von der Stelle[1]). Die Kanäle können also nur durch Stoßionisation von Elektronen entstanden sein. Ohne Berücksichtigung der Raumladung lag die Feldstärke an der Oberfläche des Drahtes in der Größenordnung von einigen 10^5 V/cm, lag aber schon in 1 mm Abstand unter dem kritischen Wert von $3 \cdot 10^4$ V/cm. Mithin ist die Entstehung der verschiedenartigen positiven und negativen Entladungskanäle ähnlich wie bei Lichtenbergschen Figuren nur durch Zusammenwirken der positiven Raumladung und unterschiedliches Verhalten der Elektronen im inhomogenen Feld zu verstehen[2]).

Was in der Nebelkammer bisher beobachtet wurde, sind bestimmt Ionisierungsbahnen, die bereits von mehreren Elektronenlawinen durchlaufen sind. Um aber wirklich neue Erkenntnisse für die Theorie der Entladung beizubringen, müßte der Lawinenkanal des einzelnen Elektrons erfaßt und auf diesem Wege an das Problem der positiven Ionisierung herangetreten werden. Bisher ist diese Aufgabe noch bei keiner der bekanntgewordenen Arbeiten gelöst, doch ist zu hoffen, daß dies durch Arbeiten bei kleinen Drucken noch gelingt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Rogowski danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre Förderung. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Unterstützung zu Dank verpflichtet.

---

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **16**, 496, 1926. — [2]) M. Toepler, Phys. ZS. **8**, 743, 1907; E. Marx, Arch. f. Elektrotechn. **24**, 61, 1930.

Streuung harter Strahlung durch gebundene Elektronen.

Von **Walter Franz** in München.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1935.)

Ein vom Verfasser in einer früheren Arbeit[1]) angedeutetes Verfahren zur Berechnung der Streuung für $h\nu \gg \alpha E_0$ wird durchgeführt. Dabei werden die in dieser Arbeit gegen eine Streuformel von Casimir[2]) erhobenen Einwände zum Teil bestätigt, jedoch zeigt sich die Richtigkeit des Casimirschen logarithmischen Gliedes. Die Anwendung der Streuformel auf Elektronen beliebiger Atome zeigt, daß auch für schwerste Atome und härteste Strahlung die Glieder in α^2 das logarithmische überwiegen. Der Streustrahlungskoeffizient wird stets kleiner als der nach Klein-Nishina berechnete. Die Abweichungen betragen bis 1,5%.

§ 1. *Die allgemeine Streuformel.*

Wir gehen aus von der Diracschen Gleichung für *ein* Elektron in der Gestalt

$$\left\{\left(\gamma, \nabla + \frac{ie}{\hbar c}\mathfrak{A}\right) + \gamma_4\left(\frac{1}{ic}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{V}{\hbar c}\right) + \frac{E_0}{\hbar c}\right\}\psi = 0. \tag{1}$$

Hierin bedeutet γ den „Vektor" $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$, ∇ den Vektor $\left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3}\right)$. $1/e \cdot V$ ist das skalare und $\mathfrak{A}$ das Vektorpotential.

Wir wenden die Gleichung an auf ein Elektron, welches durch das Potential V gebunden und dem Einfluß einer linear polarisierten Lichtwelle vom Vektorpotential

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{a}\left\{e^{2\pi i\nu\left(t - \frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}\right)} + e^{-2\pi i\nu\left(t - \frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}\right)}\right\} \tag{2}$$

unterworfen ist. Die Dirac-Gleichung lautet dann:

$$\left\{(\gamma, \nabla) + \gamma_4\left(\frac{1}{ic}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{V}{\hbar c}\right) + \frac{E_0}{\hbar c}\right\}\psi$$
$$= -\frac{ie}{\hbar c}(\gamma\,\mathfrak{a})\left\{e^{2\pi i\nu\left(t - \frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}\right)} + e^{-2\pi i\nu\left(t - \frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}\right)}\right\}. \tag{3}$$

Die linke Seite von (3) nennen wir die ungestörte Gleichung, während wir in bekannter Weise die rechte Seite als Störung behandeln.

Die stationären Lösungen der ungestörten Gleichung seien

$$\psi_n^0 = u_n \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}E_n \cdot t};$$

---

[1]) W. Franz, ZS. f. Phys. **90**, 623, 1934, § 4e. — [2]) H. Casimir, Helv. Phys. Acta **6**, 287, 1933.

u_n genügt der zeitfreien Dirac-Gleichung

$$\left\{(\gamma\,\nabla) - \gamma_4 \cdot \frac{E_n - V}{\hbar c} + \frac{E_0}{\hbar c}\right\} u_n = 0. \tag{4}$$

Mit Hilfe der Gleichungen (3) und (4) erhält man in bekannter Weise für das Vektorpotential der Streustrahlung von der Frequenz $\nu' = \nu + \frac{E_a - E_n}{h}$, welche dem Übergang vom Anfangszustand a nach dem Endzustand n entspricht[1]):

$$\mathfrak{A}_{an} \cdot \mathbf{N}^2 = \frac{e^2}{R} \cdot e^{-2\pi i \nu' \left(t - \frac{R}{c}\right)} \cdot \sum_N \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\int \bar{u}_n\, i\gamma\, u_N \cdot e^{-2\pi i \nu' \left(\frac{(\mathfrak{e}'\mathfrak{r})}{c}\right)} \mathrm{d}\tau \cdot \int \bar{u}_N\, (i\gamma\, \mathfrak{a})\, u_a \cdot e^{2\pi i \nu \frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}} \mathrm{d}\tau}{E_a - E_N + h\nu} \\ + \dfrac{\int \bar{u}_n\, (i\gamma\, \mathfrak{a})\, u_N \cdot e^{2\pi i \nu \frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}} \mathrm{d}\tau \cdot \int \bar{u}_N\, i\gamma\, u_a \cdot e^{-2\pi i \nu' \frac{(\mathfrak{e}'\mathfrak{r})}{c}} \mathrm{d}\tau}{E_n - E_N - h\nu} \end{array} \right\}. \tag{5}$$

$\mathbf{N}$ ist die allen Eigenfunktionen gemeinsame Norm $\mathbf{N} = \int \bar{u}\, \gamma_4\, u\, \mathrm{d}\tau$, $\mathfrak{e}'$ der Einheitsvektor in der Richtung der Streustrahlung.

§ 2. Summation über die Zwischenzustände.

Für Diracsche Eigenfunktionen gilt

$$\sum_N \int f \cdot u_N \mathrm{d}\tau \cdot \int \bar{u}_N g \mathrm{d}\tau = \mathbf{N} \cdot \int f \gamma_4 g \mathrm{d}\tau, \tag{6}$$

worin f und g beliebige nach Dirac-Eigenfunktionen entwickelbare Funktionen der Koordinaten sind[2]). Formel (5) ist beinahe von derselben Gestalt wie die linke Seite der Beziehung (6); einzig die von N abhängigen Energienenner machen Schwierigkeiten. Diese Schwierigkeiten lassen sich für hinreichend harte Primärstrahlung auf einem vom Verfasser a. a. O., § 4e angedeuteten Wege beseitigen[3]). Wenn nämlich die einfallende Strahlung sehr hart ist, dann liefern nur solche Zwischenzustände N und Endzustände n einen Beitrag zur Streuung, deren Energie sehr groß (nämlich von der Größenordnung $h\nu$) ist. Für große Energien verhalten sich aber die Wellen-

[1]) In meiner früheren Arbeit (a. a. O., § 3) ist diese Formel mit einem Vorzeichenfehler im zweiten Nenner wiedergegeben. — [2]) Über Bezeichnungen und Herleitung der Formel (Vollständigkeitsrelation) siehe W. Franz, a. a. O., §§ 1, 2, 4e. — [3]) Für die Anregung, dieses Programm wirklich durchzuführen, möchte ich Herrn Prof. W. Pauli herzlich danken.

funktionen des Elektrons wie ebene Wellen mit langsam veränderlicher Wellenlänge und Frontrichtung. D. h. bis auf einen langsam veränderlichen Faktor wird

$$\overline{u}_n = e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}_n \mathfrak{r})}, \quad u_N = e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}_N \mathfrak{r})}$$

mit

$$c^2 \cdot \mathfrak{p}_n^2 = (E_n - V)^2 - E_0^2; \qquad c^2 \cdot \mathfrak{p}_N^2 = (E_N - V)^2 - E_0^2. \tag{7}$$

Durch (7) ist $\mathfrak{p}_n$, $\mathfrak{p}_N$ nur der Größe, nicht aber der Richtung nach bestimmt. Jedoch ist zur Durchführung der folgenden Rechnungen die Kenntnis dieser Richtung nicht erforderlich.

Zu dem Integral

$$\int \overline{u}_n i\gamma u_N \cdot e^{-2\pi i \nu' \frac{(\mathfrak{e}' \mathfrak{r})}{c}} \, \mathrm{d}\tau$$

liefern nur solche Stellen einen Beitrag, für welche der „Impulssatz"

$$-\mathfrak{p}_n + \mathfrak{p}_N - \frac{h\nu'}{c}\mathfrak{e}' = 0 \tag{8}$$

erfüllt ist; der Beitrag aller anderen Stellen wird durch Interferenz vernichtet. Wir können mit Hilfe von (7) und (8) diejenige Energie E_N berechnen, welche an einem bestimmten Ort den Hauptbeitrag zu dem Integral liefert:

$$(E_N - V)^2 = E_0^2 + (c\mathfrak{p}_n + h\nu' \cdot \mathfrak{e}')^2. \tag{9}$$

Mittels dieser Beziehung gelingt uns die Elimination des Index N aus dem ersten Summanden von (5):

$$\int \frac{\overline{u}_n i\gamma u_N \cdot e^{-2\pi i \nu' \frac{(\mathfrak{e}' \mathfrak{r})}{c}} \, \mathrm{d}\tau}{E_a - E_N + h\nu}$$

$$= \int \overline{u}_n i\gamma u_N \cdot e^{-2\pi i \nu' \frac{(\mathfrak{e}' \mathfrak{r})}{c}} \cdot \frac{(E_a - V + h\nu) + (E_N - V)}{(E_a - V + h\nu)^2 - (E_N - V)^2} \cdot \mathrm{d}\tau. \tag{10}$$

Aus der zeitfreien Wellengleichung (4) folgt:

$$(E_N - V)\, u_N = \gamma_4 \cdot \big(E_0 + \hbar c\,(\gamma, \nabla)\big)\, u_N. \tag{11}$$

Wir setzen (11) und (9) in (10) ein und erhalten

$$\int \frac{\overline{u}_n i\gamma u_N \cdot e^{-2\pi i \nu' \frac{(\mathfrak{e}' \mathfrak{r})}{c}} \mathrm{d}\tau}{E_a - E_N + h\nu}$$

$$= \int \frac{\overline{u}_n i\gamma u_N \cdot e^{-2\pi i \nu' \frac{(\mathfrak{e}' \mathfrak{r})}{c}}}{(E_a - V + h\nu)^2 - E_0^2 - (c\mathfrak{p}_n + h\nu'\mathfrak{e}')^2} \Big((E_a - V + h\nu) + \gamma_4 \cdot \big(E_0 + \hbar c\,(\gamma \overrightarrow{\nabla})\big) \Big) u_N \, \mathrm{d}\tau. \tag{12}$$

In ganz gleicher Weise beseitigen wir den Index N aus dem Nenner des zweiten Summanden; das Ergebnis ist:

$$\int \frac{\bar{u}_n (i\gamma \mathfrak{a})\, u_N \cdot e^{2\pi i \nu \frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}}\, d\tau}{E_n - E_N - h\nu}$$

$$= \int \frac{\bar{u}_n (i\gamma \mathfrak{a}) \cdot e^{2\pi i \nu \frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}}}{(E_n - V - h\nu)^2 - E_0^2 - (c\mathfrak{p}_n - h\nu \mathfrak{e})^2} \left((E_n - V - h\nu) + \gamma_4 \cdot \left(E_0 + \hbar c (\gamma \vec{\nabla}) \right) \right) u_N \, d\tau. \quad (12a)$$

Indem wir jetzt noch die Differentiationen durch partielle Integration nach links abwälzen, bringen wir (5) auf die Gestalt der linken Seite von (6). Wir können die Summation nach N daher ausführen. Das Ergebnis ist:

$$\mathfrak{A}_{an} \cdot \mathsf{N} = \frac{e^2}{R} \cdot e^{-2\pi i \nu' \left(t - \frac{R}{c} \right)}$$

$$\left\{ \int \frac{\bar{u}_n i\gamma \cdot e^{-2\pi i \nu' \frac{(\mathfrak{e}'\mathfrak{r})}{c}} \left((E_a - V + h\nu)\gamma_4 + E_0 - \hbar c (\gamma \vec{\nabla}) \right) (i\gamma \mathfrak{a}) \cdot e^{2\pi i \nu \frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}} \cdot u_a}{(E_a - V + h\nu)^2 - E_0^2 - (c\mathfrak{p}_n + h\nu' \mathfrak{e}')^2} d\tau \right.$$

$$\left. + \int \frac{\bar{u}_n (i\gamma \mathfrak{a}) \cdot e^{2\pi i \nu \frac{(\mathfrak{e}\mathfrak{r})}{c}} \left((E_n - V - h\nu)\gamma_4 + E_0 - \hbar c (\gamma \vec{\nabla}) \right) i\gamma \cdot e^{-2\pi i \nu' \frac{(\mathfrak{e}'\mathfrak{r})}{c}} \cdot u_a}{(E_n - V - h\nu)^2 - E_0^2 - (c\mathfrak{p}_n - h\nu \mathfrak{e})^2} d\tau \right\}. \quad (13)$$

Die Differentiationen wurden nach Ausführung der Summation wieder nach rechts abgewälzt.

Mit der Abschätzung des Fehlers, den wir bei unserer Umformung begangen haben, wollen wir uns in § 4 beschäftigen.

§ 3. Summation über die Endzustände.

Die gesamte Intensität der Streustrahlung ist gegeben durch:

$$\frac{J}{J_0} = \sum_n \left(\frac{\nu'}{\nu} \right)^3 \cdot \frac{|[\mathfrak{A}_{an}, \mathfrak{e}']|^2}{\mathfrak{a}^2}. \quad (14)$$

Die Summation ist über diejenigen Endzustände zu erstrecken, für welche $0 \leqq \nu'/\nu \leqq 1$; denn $\nu'/\nu < 0$ ist durch die Energiebilanz und $\nu'/\nu > 1$ (im wesentlichen die Zustände negativer Energie) durch das Pauli-Prinzip ausgeschlossen.

Wir wollen jetzt ähnlich wie im letzten Paragraphen den Summanden so umformen, daß wir die Summation mit Hilfe der Formel (6) ausführen können. Zu diesem Zwecke nehmen wir eine Fourier-Entwicklung des Anfangszustandes vor:

$$u_a = \int a(\mathfrak{p}) \cdot \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}, \mathfrak{r})}}{\hbar^{3/2}} \, d\mathfrak{p}. \quad (15)$$

Für $[\mathfrak{A}_{an}, \mathfrak{e}']$ erhalten wir nach einer kleinen Vereinfachung, welche mit Hilfe der zeitfreien Dirac-Gleichung vorgenommen ist:

$$[\mathfrak{A}_{an}, \mathfrak{e}'] \cdot \mathsf{N} = \frac{e^2}{R} \cdot e^{-2\pi i \nu' \left(t - \frac{R}{c}\right)} \int \mathrm{d}\mathfrak{p} \int \mathrm{d}\tau \bar{u}_n \cdot f \cdot a(\mathfrak{p}) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\left(\mathfrak{p} + \frac{h\nu}{c}\mathfrak{e} - \frac{h\nu'}{c}\mathfrak{e}', \mathfrak{r}\right)} \tag{16}$$

mit

$$f = [i\gamma, \mathfrak{e}'] \frac{h\nu(\gamma_4 - i(\mathfrak{e}\gamma)) \cdot (i\gamma\mathfrak{a}) + 2c(\mathfrak{p}\mathfrak{a})}{(E_a - V + h\nu)^2 - E_0^2 - (c\mathfrak{p}_n + h\nu'\mathfrak{e}')^2}$$
$$+ (i\gamma\mathfrak{a}) \frac{-h\nu'(\gamma_4 - i(\mathfrak{e}'\gamma))[i\gamma, \mathfrak{e}'] + 2c[\mathfrak{p}, \mathfrak{e}']}{(E_a - V - h\nu')^2 - E_0^2 - (c\mathfrak{p}_n - h\nu\mathfrak{e})^2}.$$

Wir merken an, daß diese Definition von f nur für $0 \leqq \frac{\nu'}{\nu} \leqq 1$ Gültigkeit besitzt.

Um die Summation ausführen zu können, müssen wir sowohl f wie den Exponentialfaktor in (16) vom Index n befreien. In dem langsam veränderlichen f gelingt uns dies mit Hilfe des Impulssatzes: nur solche Stellen liefern einen Beitrag, an welchen

$$\mathfrak{p}_n = \mathfrak{p} + \frac{h\nu}{c}\mathfrak{e} - \frac{h\nu'}{c}\mathfrak{e}'. \tag{17}$$

Daher dürfen wir in f die Größe $\mathfrak{p}_n$ nach (17) ersetzen.

Nun tritt aber der Index n auch in dem Exponentialfaktor auf, weil $h\nu' = h\nu + E_a - E_n$ ist. Da der Exponentialfaktor rasch veränderlich ist, dürfen wir die Gleichung (17) nicht auf ihn anwenden. Wir führen deshalb die neue Integrationsvariable

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{p} + \frac{h\nu}{c}\mathfrak{e} - \frac{h\nu'}{c}\mathfrak{e}' \tag{18}$$

statt $\mathfrak{p}$ ein. Die Funktionaldeterminante dieser Transformation ist

$$\Delta = \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial \mathfrak{p}}\right) = 1 - \frac{\partial h\nu'}{\partial c(\mathfrak{p}\mathfrak{e}')} = 1 - \frac{\partial E_a}{\partial c(\mathfrak{p}\mathfrak{e}')}. \tag{19}$$

Für stationäre Zustände (gebundenes Elektron) ist $\Delta = 1$. Der Ausdruck $\frac{\nu'}{\nu} \cdot \frac{1}{\Delta} \cdot f \cdot a(\mathfrak{p})$ läßt sich auf Grund von (17) als Funktion von $\mathfrak{P}$ und V, unabhängig von n, darstellen.

Die Intensitätsformel lautet jetzt:

$$\frac{J}{J_0} \cdot \mathsf{N}^2 = \frac{e^4}{\mathfrak{a}^2 R^2}$$
$$\cdot \sum_n \left\{\int \frac{\mathrm{d}\mathfrak{P}}{\hbar^{3/2}} \int \mathrm{d}\tau \cdot \frac{\bar{a}(\mathfrak{p})}{\Delta} \bar{f} u_n \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{P}\mathfrak{r})} \cdot \frac{\nu'}{\nu}\right\} \cdot \left\{\int \frac{\mathrm{d}\mathfrak{P}}{\hbar^{3/2}} \int \mathrm{d}\tau \cdot f \frac{a(\mathfrak{p})}{\Delta} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{P}\mathfrak{r})} \cdot \frac{\nu'}{\nu}\right\}. \tag{20}$$

Die Summation ist hierin, wie schon bemerkt, nicht über alle Eigenfunktionen n zu erstrecken, sondern über die Funktionen, für welche $0 \leqq \nu'/\nu \leqq 1$; wir fügen der Definition (16) von f, welche für $0 \leqq \nu'/\nu \leqq 1$ gilt, hinzu:

$$f = 0 \qquad \text{für } \frac{\nu'}{\nu} < 0 \tag{21}$$

und dehnen entsprechend unsere Summe auf die Eigenfunktionen mit $\nu'/\nu < 0$ aus.

Um Formel (6) anwenden zu können, müßten wir auch über die Gebiete $\nu'/\nu > 1$ summieren. Es ist aber nicht möglich, hierbei analog wie für die Gebiete $\nu'/\nu < 0$ zu verfahren. Eine Zweideutigkeit in der Umkehrung der Transformation $\mathfrak{P}(\mathfrak{p})$ [gegeben durch (17) und (18)] zwingt uns, die Zustände negativer Energie von der Summation auszuschließen.

Die Summation über die positiven Energien allein gelingt uns, wenn wir beachten, daß die E_n sehr groß und daher die u_n nahezu ebene Wellen sind. Im Falle ebener Wellen (freier Elektronen) können wir die Gesamtheit der Eigenfunktionen zu je vieren zusammenfassen, die gleichen Impuls, aber verschiedenes Vorzeichen von Spin und Energie besitzen. Bei unserem gebundenen Elektron ist diese Zuordnung nicht exakt in gleicher Weise möglich, da der Impuls für positive und negative Energien nach (7) in verschiedener Weise vom Ort abhängt. Um die Summation bequem ausführen zu können, behandeln wir trotzdem die u_n in diesem Punkt wie ebene Wellen; der Fehler, den wir damit machen, ist von derselben Größenordnung wie die übrigen Fehler unserer Summationsverfahren (siehe § 4). Er verschwindet im Grenzfall schwacher Bindung wie auch im Grenzfall harter Primärstrahlung. Wir nehmen also an, daß es von den u_n je vier gibt, die bis auf einen gemeinsamen (ortsabhängigen) Faktor lauten:

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\{E_0 + E_{\mathfrak{p}_n}\cdot\gamma_4 - ic\,(\mathfrak{p}_n,\gamma)\}\,(1+i\gamma_1\gamma_2)\,(1+\gamma_4)\\ \{E_0 + E_{\mathfrak{p}_n}\cdot\gamma_4 - ic\,(\mathfrak{p}_n,\gamma)\}\,i\gamma_1\gamma_3\,(1+i\gamma_1\gamma_2)\,(1+\gamma_4)\end{array}\right] \text{Energie} > 0\\ \left.\begin{array}{l}\{E_0 - E_{\mathfrak{p}_n}\gamma_4 - ic\,(\mathfrak{p}_n,\gamma)\}\,i\gamma_1\,(1+i\gamma_1\gamma_2)\,(1+\gamma_4)\\ \{E_0 - E_{\mathfrak{p}_n}\gamma_4 - ic\,(\mathfrak{p}_n,\gamma)\}\,i\gamma_3\,(1+i\gamma_1\gamma_2)\,(1+\gamma_4)\end{array}\right] \text{Energie} < 0\end{array}\right\} \tag{22}$$

$E_{\mathfrak{p}_n}$ ist hierin die Abkürzung für $+\sqrt{E_0^2 + c^2\,\mathfrak{p}_n^2}$. Das Adjungierte zu diesen Funktionen erhält man, indem man die Reihenfolge der Faktoren vertauscht und den Größen i, γ_1, γ_2, γ_3 das entgegengesetzte Vorzeichen gibt.

Wir greifen je eine Ortsstelle aus dem ersten und aus dem zweiten Integral von (20) heraus, die wir durch den oberen Index 1 und 2 kennzeichnen. Nach (22) erhalten wir bei Summation über die positiven bzw. die

negativen Energien folgende Beiträge (abgesehen von unwesentlichen gemeinsamen Faktoren):

$$\left.\begin{aligned}\bar{u}_n^{(1)} \cdot u_n^{(2)} \approx \{E_0 + E_{\mathfrak{p}_n}^{(1)} \cdot \gamma_4 - ic(\mathfrak{p}_n^{(1)}, \gamma)\}(1+\gamma_4)\{E_0 + E_{\mathfrak{p}_n}^{(2)} \cdot \gamma_4 - ic(\mathfrak{p}_n^{(2)}, \gamma)\}\\ \text{bzw. } -\{E_0 - E_{\mathfrak{p}_n}^{(1)} \cdot \gamma_4 - ic(\mathfrak{p}_n^{(1)}, \gamma)\}(1-\gamma_4)\{E_0 - E_{\mathfrak{p}_n}^{(2)} \cdot \gamma_4 - ic(\mathfrak{p}_n^{(2)}, \gamma)\}\end{aligned}\right\}. \quad (23)$$

Summation über alle vier Eigenfunktionen ergäbe statt dessen

$$2\gamma_4 \cdot \{E_0 + E_{\mathfrak{p}_n}^{(1)} + ic(\mathfrak{p}_n^{(1)}, \gamma)\}\{E_0 + E_{\mathfrak{p}_n}^{(2)} - ic(\mathfrak{p}_n^{(2)}, \gamma)\}. \quad (24)$$

Wie Formel (6) zeigt, bleiben nach Durchführung der Summation über n nur solche Glieder von (24) stehen, welche mit γ_4 behaftet sind. Wir können daher statt (24) auch setzen

$$2\gamma_4 \cdot \{(E_0 + E_{\mathfrak{p}_n}^{(1)})(E_0 + E_{\mathfrak{p}_n}^{(2)}) + c^2(\mathfrak{p}_n^{(1)}, \mathfrak{p}_n^{(2)})\}. \quad (24a)$$

Der Beitrag der positiven Energien allein verhält sich demnach zum Beitrag aller Energien wie $\Gamma : \gamma_4$ mit

$$\Gamma = \frac{\{E_0 + E_{\mathfrak{p}_n}^{(1)} - ic(\mathfrak{p}_n^{(1)}, \gamma)\}(1+\gamma_4)\{E_0 + E_{\mathfrak{p}_n}^{(2)} - ic(\mathfrak{p}_n^{(2)}, \gamma)\}}{2 \cdot \{(E_0 + E_{\mathfrak{p}_n}^{(1)})(E_0 + E_{\mathfrak{p}_n}^{(2)}) + c^2(\mathfrak{p}_n^{(1)}, \mathfrak{p}_n^{(2)})\}}. \quad (25)$$

Wenn wir auf der rechten Seite von Formel (6) $f\gamma_4 g$ durch $f\Gamma g$ ersetzen, dann können wir sie zur Auswertung von (20) verwenden. Wir erhalten:

$$\frac{J}{J_0} \cdot \mathfrak{N} = \frac{e^4}{a^2 R^2} \int \frac{d\tau}{h^3} \int d\mathfrak{P}_1 \int d\mathfrak{P}_2 \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^{(1)} \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^{(2)} \cdot \frac{\bar{a}^{(1)}}{\Delta^{(1)}} \bar{f}^{(1)} \cdot \Gamma \cdot f^{(2)} \frac{a^{(2)}}{\Delta^{(2)}} \cdot e^{\frac{i}{h}(\mathfrak{P}_2 - \mathfrak{P}_1, \mathfrak{r})}. \quad (26)$$

Der Integrand ist Funktion von $\mathfrak{P}_1$, $\mathfrak{P}_2$ und $\mathfrak{r}$; alle anderen Größen sind mit Hilfe von (7), (17) und (18) durch diese ausgedrückt; insbesondere ist $\mathfrak{p}_n^{(1)} = \mathfrak{P}_1$, $\mathfrak{p}_n^{(2)} = \mathfrak{P}_2$.

§ 4. Abschätzung der Fehler des Verfahrens.

Die Fehler, welche wir durch die Anwendung der Impulssätze begangen haben, sind von derselben Größenordnung wie die relative Änderung der Wellenlängen von Zwischen- und Endzuständen auf Strecken von der Größe einer Wellenlänge. Diese Änderung ist gleich grad λ; unter Benutzung von (7) schreiben wir dafür:

$$\left.\begin{aligned}\text{Relativer Fehler } F &\approx \operatorname{grad}\left(\frac{hc}{\sqrt{(E-V)^2 - E_0^2}}\right)\\ &= \frac{hc}{\sqrt{(E-V)^2 - E_0^2}^3} \cdot \operatorname{grad} V\end{aligned}\right\}. \quad (27)$$

Wir setzen voraus, daß $h\nu$ mindestens einige Male so groß ist als E_0. Dann sind auch die Energien derjenigen Endzustände, welche einen wesentlichen Beitrag zur Streuung liefern, von der Größenordnung E_0. Wenn wir noch für V das Potential eines Z-fach geladenen Kerns einsetzen, erhalten wir als Abschätzung für die Größenordnung von F:

$$F \approx \frac{hc}{(h\nu)^3} \cdot \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{\alpha Z}{(h\nu)^3} \cdot \left(\frac{hc}{r}\right)^2 . \tag{28}$$

Um die Abschätzung weiterzuführen, müssen wir die kleinsten r feststellen, welche einen beträchtlichen Beitrag liefern. Zu diesem Zweck betrachten wir (26); der Integrand ist (abgesehen von dem hierfür unwesentlichen Γ) das Absolutquadrat eines Wellenpakets $\int \Phi(\mathfrak{P}) \cdot e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{P}\mathfrak{r})} \, d\mathfrak{P}$. Der Impulsbereich dieses Wellenpakets hat in den beiden Richtungen senkrecht zu $\mathfrak{e}'$ die lineare Ausdehnung $\Delta\mathfrak{P}\,(= \Delta\mathfrak{p}) \approx E_0/c$. [Für $c\mathfrak{p} \gg E_0$ verschwindet nämlich $a(\mathfrak{p})$ mit einer höheren Potenz von $\alpha E_0/c\mathfrak{p}$.] Die räumliche Unschärfe ist nach der Unschärferelation mindestens $\sim hc/E_0$. Von derselben Größe sind daher auch die kleinsten Radien, die zur Streustrahlung beitragen können. (Die kleineren Radien scheiden aus wegen der Kleinheit des Volumenelements.) Dies ergibt

$$F \leqq (\alpha Z) \cdot \left(\frac{E_0}{h\nu}\right)^2 . \tag{29}$$

Von derselben Größe ist auch der Fehler bei der Bestimmung des Zählers von Γ. Der bei der Bestimmung des Nenners begangene Fehler ist wohl auch von dieser Größe; auf jeden Fall ist er klein von der Ordnung $\frac{V}{E_n} \leqq \alpha Z \cdot \frac{E_0}{h\nu}$; die Streuformel (26) gilt daher für $h\nu \gg (\alpha Z) \cdot E_0$.

Wenn höhere Potenzen von αZ [$(\alpha Z)^5$ usw.] gegen 1 vernachlässigt werden, ist sogar $h\nu \gg (\alpha Z)^2 E_0$ = Bindungsenergie hinreichend, weil dann die Impulsunschärfe $\Delta\mathfrak{P} \approx (\alpha Z) E_0/c$ wird, sofern nicht $h\nu \gg E_0$.

§ 5. *Fourier-Integration.*

Die Gestalt der Formel (26) fordert zu einer Fourier-Integration heraus. Störend ist dabei aber, daß a und f nicht nur von $\mathfrak{P}_i$, sondern auch von V, also von den Raumkoordinaten abhängen. Immerhin hängt der Integrand nur sehr schwach von V ab; man kann daher die Abhängigkeit dadurch berücksichtigen, daß man für V einen geeigneten Mittelwert einführt. Wir denken uns dies vorgenommen (mit der Wahl des Mittelwertes setzen wir uns später auseinander) und führen dann die Fourier-Integration aus,

wodurch die Integrationen über $d\tau$ und $d\mathfrak{P}_1$ in Fortfall kommen. Statt $\mathfrak{P}_2$ setzen wir $\mathfrak{P}$ und erhalten

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4}{\mathfrak{a}^2 R^2} \cdot \int \frac{d\mathfrak{P}}{\Delta^2} \cdot \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2 \cdot \bar{a} \cdot \bar{f} \cdot \Gamma \cdot f \cdot a, \tag{30}$$

wobei im Argument der Funktionen jetzt überall $\mathfrak{P}$ statt des früheren $\mathfrak{P}_1$ und $\mathfrak{P}_2$ steht. Aus Γ wird dabei $\frac{E_{\mathfrak{P}}\gamma_4 + E_0 - ic(\mathfrak{P}\gamma)}{2E_{\mathfrak{P}}}$. Wir führen noch an Stelle von $\mathfrak{P}$ als Variable $\mathfrak{p}$ nach (18) ein. Die Funktionaldeterminante bestimmt sich aus Impuls- und Energiesatz zu

$$\Delta' = \frac{1 - \frac{\partial E a}{\partial c(\mathfrak{p}\,\mathfrak{e}')}}{1 - \frac{c(\mathfrak{P}\,\mathfrak{e}')}{E_{\mathfrak{P}}}}. \tag{31}$$

Die Intensitätsformel lautet jetzt

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4}{\mathfrak{a}^2 R^2} \int d\mathfrak{p} \cdot \frac{\Delta'}{\Delta^2} \cdot \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2 \cdot \bar{a} \cdot \bar{f} \cdot \frac{E_{\mathfrak{P}}\gamma_4 + E_0 - ic(\mathfrak{P}\gamma)}{2E_{\mathfrak{P}}} \cdot f \cdot a. \tag{32}$$

Die Formel für den Wirkungsquerschnitt entsteht aus (32) durch Weglassen des Faktors $\nu'/\nu \cdot 1/R^2$.

§ 6. Vergleich mit der Streuformel von Casimir[1]).

Zum Integral (32) tragen hauptsächlich zwei Impulsstellen bei. Derjenige Impulsbereich, welcher der klassischen Bohrschen Bahn entspricht, liefert die normale Streuung, gegeben durch die Klein-Nishina-Formel mit Zusatzgliedern von der Größenordnung α^2. Außerdem erhält man einen abnormen Beitrag von denjenigen Stellen, an welchen f besonders groß wird.

Die Streuformel von Casimir entsteht aus (32), wenn $V = 0$ gesetzt wird. Man sieht leicht, daß bei diesem Verfahren die normalen Zusatzglieder $\approx \alpha^2$ verfälscht werden, während der abnorme Beitrag von den Stellen großer f (das Casimirsche logarithmische Glied) richtig herauskommt.

a) Normales Zusatzglied für den Wasserstoffgrundzustand. Um dieses Glied, wenn auch nicht exakt, so doch in guter Näherung zu berechnen, setzen wir für V seinen wellenmechanischen Mittelwert, das Potential auf dem Bohrschen Kreis, ein[2]). Da ferner $|\mathfrak{p}|$ dem Bohrschen Impuls entspricht, gilt bei Vernachlässigung höherer Glieder in α^2: $E_a - V = E_{\mathfrak{p}}$.

[1]) H. Casimir, Über die Intensität der Streustrahlung gebundener Elektronen, Helv. Phys. Acta **6**, 287, 1933. — [2]) Die Glieder $\approx \alpha^2$ werden dann von der richtigen Größenordnung sein. Daß sie sich genau richtig ergeben, ist nicht bewiesen, wenn ich es auch für wahrscheinlich halte.

Die Größe $\bar{a}\,\bar{f}\,C\,f\,a$ berechnen wir nicht direkt; wir können vielmehr leicht einsehen, daß sie mit der entsprechenden Größe für das Paket freier Elektronen[1]) übereinstimmt.

In f nach (16) ist diese Übereinstimmung wegen $E_a - V = E_\mathfrak{p}$ evident; ebenso sieht man leicht, daß $\mathfrak{P}$ und $E_\mathfrak{P}$ in beiden Fällen das gleiche sind. Daraus folgt die Übereinstimmung von $\bar{f}\cdot\Gamma\cdot f$. Wir überlegen weiter, daß $\bar{f}\cdot\Gamma\cdot f = a_0 + (\mathfrak{b}\gamma) + c\,\gamma_4 + \mathfrak{d}\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$ ist, mit γ_a-freien Koeffizienten a_0, $\mathfrak{b}$, c, d. Das Adjungierte zu f erhält man nämlich durch Vertauschung der Reihenfolge sämtlicher Faktoren, dasselbe gilt für $\bar{f}\Gamma f$. Da aber dieser letzte Ausdruck selbstadjungiert ist, darf er durch Vertauschung der Faktorenfolge nicht geändert werden. Er kann daher keine zweifachen und dreifachen γ_a-Produkte mit γ_a-freien Koeffizienten enthalten, hat daher die oben angegebene Gestalt.

Für das Paket freier Elektronen gelten die folgenden Beziehungen:

$$\bar{a}\,a = \frac{E_0}{E_\mathfrak{p}}\cdot\bar{a}\,\gamma_4\,a, \quad \bar{a}\,i\gamma\,a = \frac{c\,\mathfrak{p}}{E_\mathfrak{p}}\bar{a}\,\gamma_4\,a, \quad \bar{a}\,\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4\,a = 0. \tag{33}$$

Man leitet sie leicht aus der Wellengleichung des freien Elektrons her[2]). Für den Wasserstoffgrundzustand ist ψ bis auf Faktoren angenähert:

$$\psi = \left(1 - \frac{i\,c\,(\mathfrak{p}\gamma)}{2\,E_0}\right)(1 + \gamma_4),$$

woraus ebenfalls (33) folgt. Wir erhalten daher für das Paket freier Elektronen ebenso wie für unseren normalen Anteil

$$\bar{a}\,\bar{f}\,\Gamma\,f\,a = \left(a_0\cdot\frac{E_0}{E_\mathfrak{P}} + \left(\mathfrak{b},\frac{c\,\mathfrak{p}}{E_\mathfrak{p}}\right) + c\right)\cdot\bar{a}\,\gamma_4\,a. \tag{34}$$

Der Integrand der Impulsintegration in (32) bzw. in Formel (40) der zitierten früheren Arbeit ist $\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2\cdot\frac{\Delta'}{\Delta^2}\,\bar{a}\,\bar{f}\,\Gamma\,f\,a$. Aus den Formeln (19) und (31) errechnet man, daß sich Δ'/Δ^2 für gebundene Elektronen von dem Δ'/Δ^2 für freie Elektronen um einen Faktor $D' = 1 - \frac{(c\,\mathfrak{p}\,\mathfrak{e}')}{E_\mathfrak{p}}$ unterscheidet. Daher erhalten wir für die normale Streuung die Formel

$$\frac{J}{J_0} = \int\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^3\cdot\left(\frac{E_0}{E_\mathfrak{p}}\right)^2\cdot\frac{1}{D}\left\{\frac{\nu}{\nu'}\cdot\frac{D}{D'} + \frac{\nu'}{\nu}\cdot\frac{D'}{D} - \sin^2\vartheta^0\right\}\cdot\bar{a}\,(\mathfrak{p})\gamma_4\cdot a\,(\mathfrak{p})\,d\,\mathfrak{p}. \tag{35}$$

[1]) Siehe W. Franz, a. a. O., Formel (40). — [2]) Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß im Paket nur Zustände positiver Energie enthalten sind; diese Voraussetzung liegt auch meiner Berechnung der Streustrahlung des Elektronenpakets zugrunde, obwohl ich dort irrtümlicherweise das Gegenteil behauptet habe.

Wenn $h\nu \gg E_0$, tragen nur sehr kleine Winkel zur Gesamtstreuung bei. (Diese Voraussetzung entspricht bei der Berechnung der Zusatzglieder, die ja mit α^2 behaftet sind, der Genauigkeit unseres Verfahrens.) Wir können $D' = D$ und $\sin^2 \vartheta^0 = 0$ setzen. Durch Integration über den Streuwinkel $\mathrm{d}(\cos\vartheta)$ entsteht wegen $\int \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^k \mathrm{d}\cos\vartheta = \frac{E_\mathfrak{p} \cdot D'}{(k-1)\,h\nu}$

$$\int \frac{J}{J_0}\,\mathrm{d}(\cos\vartheta) = \int \frac{E_0}{E_\mathfrak{p}}\,\bar{a}(\mathfrak{p}) \cdot \gamma_4\, a(\mathfrak{p})\,\mathrm{d}\mathfrak{p}, \tag{35a}$$

wobei uninteressante Faktoren weggelassen sind. Bis auf Glieder $\sim\alpha^4$ ergibt sich für das Verhältnis des Streustrahlungskoeffizienten zu dem nach der Klein-Nishina-Formel berechneten

$$\frac{\sigma_{\mathrm{norm}}}{\sigma_{KN}} = 1 - \frac{\alpha^2}{2}. \tag{36}$$

Als normales Zusatzglied erhalten wir demnach das Casimirsche $\alpha^2/2$ mit dem negativen Vorzeichen. Dies ist verständlich, wenn man die Entstehung des Casimirschen Zusatzgliedes ins Auge faßt: es entspringt nämlich aus einem Faktor $\frac{E_0}{E_a} = \frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2}}$, wofür genauer zu stehen hat $\frac{E_0}{E_a - V} \approx \sqrt{1-\alpha^2}$.

Mit dem Streustrahlkoeffizienten des Pakets freier Elektronen stimmt (36) nicht überein. Der Unterschied rührt von dem Dopplerfaktor D' her, der bei dem gebundenen Elektron hinzukommt. Für das Paket freier Elektronen ist $\frac{\sigma}{\sigma_{KN}} = 1 - \frac{\alpha^2}{6}$.

b) Abnormes Zusatzglied (logarithmisches Glied) für den H-Grundzustand. Diejenigen Stellen, an welchen f besonders groß und trotzdem a nicht extrem klein ist, entsprechen Impulsen $\mathfrak{p} \sim m_0 c$. Dementsprechend sind die zugehörigen Beiträge zur Intensität und ebenso zur Absorption behaftet mit dem Faktor

$$|a|^2\big|_{\mathfrak{p}=m_0 c} \approx \frac{\alpha^{-3}}{\left(1 + \left(\frac{\mathfrak{p}}{\alpha\, m_0 c}\right)^2\right)^4\Big|_{\mathfrak{p}=m_0 c}} \approx \alpha^5.$$

Wenn wir für V den Wert 0 einsetzen, so bedeutet dies eine Vernachlässigung höherer Glieder in α, also von Gliedern $\approx \alpha^6$. Der abnorme Beitrag $\approx \alpha^5$ ist also genau der von Casimir angegebene.

Gegen das normale Glied $\sim \alpha^2$ darf das abnorme $\sim \alpha^5$ nicht vernachlässigt werden, da es in $h\nu$ von höherer Ordnung ist [$\sim \log(h\nu/E_0)$].

§ 7. *Logarithmisches Glied für beliebige H-Zustände.*

Bei der Berechnung des logarithmischen Gliedes berücksichtigen wir nur Glieder $\approx \alpha^5$. Dementsprechend können wir in den Eigenfunktionen α gegen 1 vernachlässigen. Die Eigenfunktionen der diskreten Zustände des wasserstoffähnlichen Atoms lauten dann[1]):

$$\left.\begin{aligned}\psi_{\mathrm{I}} &= \begin{cases} U_{\mathrm{I}}\left[P_k^{m+1}\cdot e^{i(m+1)\varphi} - \gamma_1\gamma_3\cdot P_k^m\cdot e^{im\varphi}(k-m)\right] \\ -V_{\mathrm{I}}\left[\gamma_3 P_{k-1}^{m+1}\cdot e^{i(m+1)\varphi} + \gamma_1\cdot P_{k-1}^m\cdot e^{im\varphi}(k+m)\right]\end{cases}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_1\gamma_2)\\ \psi_{\mathrm{II}} &= \begin{cases} U_{\mathrm{II}}\left[P_k^{m+1}\cdot e^{i(m+1)\varphi} + \gamma_1\gamma_3\cdot P_{k-1}^m\cdot e^{im\varphi}(k+m)\right] \\ +V_{\mathrm{II}}\left[-\gamma_3\cdot P_k^{m+1}\cdot e^{i(m+1)\varphi} + \gamma_1\cdot P_k^m\cdot e^{im\varphi}(k-m)\right]\end{cases}(1+\gamma_4)(1+i\gamma_1\gamma_2)\end{aligned}\right\} \quad (37)$$

mit

$$U = \frac{1}{N}\cdot\varrho^l\cdot e^{-\varrho/2}\cdot L_{n+l}^{(2l+1)}(\varrho); \quad V = \frac{\alpha Z}{n}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varrho} + \frac{1\pm k}{\varrho}\right)U,$$

$$N^2 = 8\pi\cdot\frac{(k+m)!}{(k-m-1)!}\cdot\frac{n[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!},$$

$$\varrho = \frac{2E_0}{\hbar c}\cdot\frac{\alpha Z}{n}\cdot r; \qquad l = k - \tfrac{1}{2} \pm \tfrac{1}{2}; \qquad k \geqq 1.$$

Das obere Vorzeichen bezieht sich auf die Lösung I, das untere auf II. Die Eigenfunktionen sind so normiert, daß

$$\int \bar{\psi}\gamma_4\psi\,\varrho^2\,\mathrm{d}\varrho\,\mathrm{d}(\cos\vartheta)\,\mathrm{d}\varphi = (1+\gamma_4)^2(1+i\gamma_1\gamma_2)^2. \quad (38)$$

$L_{n+l}^{(2l+1)}$ ist das $2l+1$-mal differenzierte Laguerresche Polynom L_{n+l}.

Um die Impulsgewichte $a(\mathfrak{p})$ zu erhalten, müssen wir diese Eigenfunktionen Fourier-entwickeln. Wir führen den Vektor

$$\mathfrak{k} = \frac{n}{\alpha Z}\cdot\frac{c\,\mathfrak{p}}{2E_0} \quad (39)$$

ein, so daß $(\mathfrak{k}, \vec{\varrho}) = (\mathfrak{p}\mathfrak{r})/\hbar$ ist. Dann wird das richtig normierte Impulsgewicht bis auf eine von αZ und den Quantenzahlen unabhängige Konstante:

$$a(\mathfrak{p}) = \left(\frac{n}{\alpha Z}\right)^{3/2}\cdot\int\psi\cdot e^{-i(\mathfrak{k},\vec{\varrho})}\,\varrho^2\,\mathrm{d}\varrho\,\mathrm{d}(\cos\vartheta)\,\mathrm{d}\varphi. \quad (40)$$

Wie (37) zeigt, hat $\varrho\cdot\psi$ die Gestalt

$$e^{-\varrho/2}\times\text{Polynom in }(\varrho, \varrho_x, \varrho_y, \varrho_z). \quad (41)$$

---

[1]) Wir entnehmen sie aus F. Sauter, ZS. f. Phys. **63**, 809, 1930. Die Vorzeichen von γ_1, γ_2, γ_3 sind dabei vertauscht worden, entsprechend der abweichenden Schreibweise der Dirac-Gleichung bei Sauter und bei uns. Die radiale Eigenfunktion U (infolge der Vernachlässigung von α^2 genau die nichtrelativistische Eigenfunktion) wie deren Normierung entnehmen wir aus A. Sommerfeld, Wellenmechan. Erg.-Bd., § 7A.

Daher lassen sich die Fourier-Integrale (40) alle durch Differentiationen zurückführen auf ein einziges Integral J.

$$J(q,\mathfrak{k}) = \int \frac{e^{-q\cdot\varrho}}{\varrho}\cdot e^{-i(\mathfrak{k},\vec{\varrho})}\,\varrho^2\,\mathrm{d}\varrho\,\mathrm{d}(\cos\vartheta)\,\mathrm{d}\varphi = \frac{4\pi}{q^2+k^2}. \tag{42}$$

q ist ein zum Zweck der Differentiation eingeführter Parameter, dem schließlich der Wert $\frac{1}{2}$ zuzuteilen ist.

Faktoren ϱ, welche man dem Integranden von J hinzufügt, lassen sich ersetzen durch $\partial/\partial(-q)$, Faktoren $\vec{\varrho}$ durch $\partial/\partial(-i\mathfrak{k})$.

Den Impulsen $p = mc$, welche den abnormen Beitrag liefern, entspricht $|\mathfrak{k}| \sim 1/\alpha$. Deswegen brauchen wir nur diejenigen Glieder in der Fourier-Entwicklung zu berücksichtigen, welche in $\mathfrak{k}$ von der höchsten Potenz sind. Da sich aber bei jeder Differentiation nach $\mathfrak{k}$ die Ordnung in $\mathfrak{k}$ um Eins erniedrigt, und bei je zwei Differentiationen nach q mindestens um zwei [man sieht dies dem Ausdruck (42) leicht an], brauchen wir in den Funktionen U und V nur die beiden niedrigsten Potenzen von ϱ zu berücksichtigen. Dies entspricht dem Umstand, daß die abnorme Streuung ihren Ursprung in der nächsten Umgebung des Kerns hat, nämlich bei $r \sim h/mc$ = Compton-Wellenlänge.

Wir berechnen jetzt die niedrigsten Glieder von U und V. Aus

$$L_{n+l}(\varrho) = e^{\varrho}\cdot\frac{\mathrm{d}^{n+l}}{\mathrm{d}\varrho^{n+l}}\cdot\varrho^{n+l}\cdot e^{-\varrho} = \sum_{\nu=0}^{n+l}\left[\frac{(n+l)!}{\nu!}\right]^2\cdot\frac{(-\varrho)^\nu}{(n+l-\nu)!}, \tag{43}$$

folgt

$$-L_{n+l}^{(2l+1)}(\varrho) = \frac{\{(l+n)!\}^2}{(2l+1)!\,(n-l-1)!}\left\{1-\frac{n-l-1}{2(l+1)}\varrho+\frac{(n-l-1)(n-l-2)}{2(2l+2)(2l+3)}\varrho^2\ldots\right\}. \tag{44}$$

U und V ergibt sich daraus zu

$$\left.\begin{aligned} -U &= g\cdot e^{-\varrho/2}\left\{\varrho^l-\frac{n-l-1}{2(l+1)}\varrho^{l+1}\ldots\right\}\\ -V &= \frac{\alpha Z}{n}\cdot g\cdot e^{-\varrho/2}\left\{(l+\tfrac{1}{2})(1\pm1)\varrho^{l-1}-\frac{n+(n-l-1)(l+\frac{1}{2})(1\pm1)}{2(l+1)}\varrho^l\right.\\ &\qquad\left.+\frac{2n-1+(n-l-2)(l+\frac{1}{2})(1\pm1)}{(2l+2)(2l+3)}(n-l-1)\varrho^{l+1}\ldots\right\}\end{aligned}\right\} \tag{45}$$

mit

$$g = \frac{\{(l+n)!\}^2}{N\cdot(2l+1)!\,(n-l-1)!}.$$

Die Fourier-Entwicklung von ψ ist mit dem Faktor $\alpha^{l+5/2}$ behaftet; ein Faktor α^{l+4} entsteht nämlich bei der Entwicklung von (45) (durch geeignete Differentiationen von J), ein Faktor $a^{-3/2}$ kommt von der Nor-

mierung nach Formel (40). Der abnorme Beitrag erhält einen Faktor $(\alpha^{l+5/2})^2 = \alpha^{5+2l}$.

Dies zeigt, daß *nur die s-Zustände* ($l = 0$) *einen beträchtlichen Beitrag* zu der abnormen Streuung liefern. Dies ist verständlich, da ja die s-Zustände die exzentrischsten Bahnen mit der größten Annäherung an den Kern enthalten; sie können daher am leichtesten Impuls auf den Kern übertragen. Die direkte Impulsübertragung auf den Kern während des Stoßes zwischen Lichtquant und Elektron ist die physikalische Ursache der abnormen Streuung.

Wir spezialisieren (45) auf $l = 0$, was wegen der Bedingung $k \geqq 1$ bedeutet: $k = 1$, Lösung II:

$$\left.\begin{aligned} -U &= \left\{1 - \frac{n-1}{2}\varrho\right\} e^{-\varrho/2} \\ V &= \frac{\alpha Z}{n}\left\{\frac{n}{2} - \frac{2n-1}{6}(n-1)\varrho\right\} e^{-\varrho/2} \end{aligned}\right\}. \tag{46}$$

Den Faktor g, der in unserem Fall gleich $\frac{1}{2\sqrt{2\pi}}$ wird, haben wir weggelassen.

Zu jedem n gehören zwei s-Zustände, welche sich durch das Vorzeichen des Spins unterscheiden, entsprechend den beiden Möglichkeiten $m = 0$ und $m = -1$. Diese beiden Lösungen gehen aus einer einzigen Lösung durch Multiplikation mit verschiedenen konstanten Faktoren hervor:

$$\left.\begin{aligned} \psi_{m=0} &= \psi \cdot \gamma_1\gamma_3(1 + i\gamma_1\gamma_2), \\ \psi_{m=-1} &= \psi \cdot (1 + i\gamma_1\gamma_2), \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

mit

$$\psi = \left\{U - V\left(\gamma, \frac{\vec{\varrho}}{\varrho}\right)\right\}(1 + \gamma_4).$$

Die Fourier-Entwicklungen von U und $\frac{\vec{\varrho}}{\varrho} \cdot V$ erhalten wir durch Differentiationen aus (42):

$$\left.\begin{aligned} \int U \cdot e^{-i(\mathfrak{t}\vec{\varrho})}\varrho^2\,\mathrm{d}\varrho\,\mathrm{d}(\cos\vartheta)\,\mathrm{d}\varphi &= \frac{\partial J}{\partial(-q)} - \frac{n-1}{2}\cdot\frac{\partial^2 J}{\partial(-q)^2}\Big|_{q=1/2} = \frac{4\pi n}{(\frac{1}{4}+\mathfrak{t}^2)^2} \\ \int V\cdot\frac{\vec{\varrho}}{\varrho}\cdot e^{-i(\mathfrak{t}\vec{\varrho})}\varrho^2\mathrm{d}\varrho\,\mathrm{d}(\cos\vartheta)\,\mathrm{d}\varphi &= \frac{\alpha Z}{n}\left\{\frac{n}{2}\cdot\frac{\partial J}{\partial(-i\mathfrak{t})}\cdots\right\}\Big|_{q=1/2} = \frac{4\pi i n\cdot\frac{\alpha Z}{n}\cdot\mathfrak{t}}{(\frac{1}{4}+\mathfrak{t}^2)^2} \end{aligned}\right\}\cdot \tag{48}$$

Für $a(\mathfrak{p})$ ergibt sich daraus bis auf belanglose Faktoren:

$$a(\mathfrak{p}) = \left(\frac{n}{\alpha Z}\right)^{3/2}\cdot\frac{n}{(\frac{1}{4}+\mathfrak{t}^2)^2}\left(1 - i\frac{\alpha Z}{n}(\mathfrak{t},\gamma)\right). \tag{49}$$

Statt $\mathfrak{k}$ führen wir nach (39) $\mathfrak{p}$ ein:

$$a(\mathfrak{p}) = \left(\frac{n}{\alpha Z}\right)^{3/2} \cdot \frac{n}{\left\{\frac{1}{4} + \left(\frac{n}{\alpha Z} \cdot \frac{c\,\mathfrak{p}}{2E_0}\right)^2\right\}^2} \left(1 - i\frac{c(\mathfrak{p}\gamma)}{2E_0}\right), \tag{49a}$$

$a(\mathfrak{p})$ für beliebige s-Zustände unterscheidet sich von dem $a(\mathfrak{p})$ für den Wasserstoffgrundzustand in zwei Punkten: Statt α steht $\alpha Z/n$, außerdem ist a mit dem Faktor n behaftet.

Nach Casimir verhält sich der abnorme Zusatz zu dem Streustrahlungskoeffizienten nach Klein-Nishina wie $\frac{\alpha^5}{\pi} \cdot \log \frac{h\nu}{E_0}$. Für den n-ten s-Zustand eines wasserstoffähnlichen Atoms der Kernladung Z tritt statt dessen:

$$\frac{1}{\pi} \cdot n^2 \cdot \left(\frac{\alpha Z}{n}\right)^5 \cdot \log \frac{h\nu}{E_0}. \tag{50}$$

Der Faktor n^2 rührt her von dem quadratischen Auftreten der Größe $a(\mathfrak{p})$ in dem Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt.

§ 8. Anwendung der Streuformel auf Atome mit mehr Elektronen.

Wir wenden auf jedes Elektron des Atoms die Formel an, welche für ein in demselben Quantenzustand befindliches wasserstoffähnliches Atom von der Kernladung Z_{eff} gilt.

Die normalen Zusatzglieder entnehmen wir aus § 5a, indem wir α^2 $\left(= \left(\frac{\mathfrak{p}}{m_0 c}\right)^2 \text{ gemittelt} = \frac{V}{E_0} \text{ gemittelt}\right)$ durch $\left(\frac{\alpha \cdot Z_{\text{eff}}}{n_{\text{eff}}}\right)^2$ ersetzen. Diesen Beitrag liefern s-, p-, d- usw. Zustände in gleicher Weise, im Gegensatz zu dem abnormen Zusatz, der nur für s-Elektronen zu berücksichtigen ist. Der Streustrahlungskoeffizient eines Atoms verhält sich zu dem nach Klein-Nishina berechneten wie

$$\frac{\sigma}{\sigma_{KN}} = \frac{Z - \frac{1}{2}\sum\left(\frac{\alpha Z_{\text{eff}}}{n_{\text{eff}}}\right)^2 + \frac{1}{\pi} \cdot \sum_s n_{\text{eff}}^2 \cdot \left(\frac{\alpha Z_{\text{eff}}}{n_{\text{eff}}}\right)^5 \cdot \log \frac{h\nu}{E_0}}{Z}. \tag{51}$$

Die erste Summe ist über alle Elektronen des Atoms, die zweite nur über die s-Elektronen zu erstrecken. Für schwere Atome ($Z = 60$ bis 92) ist

$$\sum_s n_{\text{eff}}^3 \left(\frac{\alpha Z_{\text{eff}}}{n_{\text{eff}}}\right)^5 = 2{,}2\,(\alpha Z)^5,$$

für leichtere Atome etwas kleiner, jedoch (abgesehen von H) nie kleiner als $2 \cdot (\alpha Z_K)^5$. Da für leichtere Atome an sich der abnorme Zusatz verschwindend klein wird, wollen wir allgemein den für schwere Atome gültigen Wert einsetzen. Mit der Abkürzung $\sum = \sum \left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n_{\text{eff}}}\right)^2$ ergibt sich

$$\frac{\sigma}{\sigma_{KN}} = 1 - \frac{1}{2}\alpha^2 \cdot \sum + 2{,}2 \cdot \frac{\alpha}{\pi}(\alpha Z)^4 \cdot \log \frac{h\nu + E_0}{E_0}. \qquad (52)$$

Wir fügten unter dem Logarithmus einen Summanden $1 = E_0/E_0$ hinzu, um vor Augen zu führen, daß das logarithmische Glied für kleine $h\nu$ wegzulassen ist.

Die Größen $\frac{1}{2}\alpha^2 \sum 10^2$ und $2{,}2 \cdot \frac{\alpha}{\pi}(\alpha Z)^4 \cdot 10^3$ sind in Fig. 1 in Abhängigkeit von der Kernladung Z dargestellt[1]). Fig. 2 zeigt die prozentuale

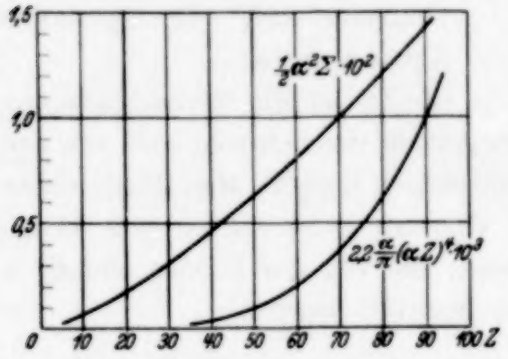


Fig. 1. $\frac{1}{2}\alpha^2 \Sigma \cdot 10^2$ und $2{,}2 \cdot \frac{\alpha}{\pi}(\alpha Z)^4 \cdot 10^3$.

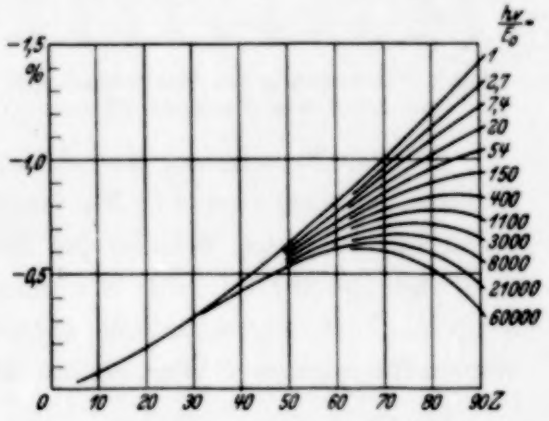


Fig. 2. Abweichung des Streustrahlungskoeffizienten von der Klein-Nishina-Formel.

Abweichung von der Klein-Nishina-Formel für $\log \frac{h\nu}{E_0} = 0, 1, 2, 3, \ldots 11$ in Abhängigkeit von Z; man sieht, daß auch für härteste Strahlung und schwerste Atome σ kleiner ist als σ_{KN}.

Das normale Zusatzglied zum Streukoeffizienten errechnet sich ebenfalls zu $-\frac{1}{2}\alpha^2 \Sigma$; während aber bei der Berechnung des Zusatzes zum Streustrahlungskoeffizienten in §6a nur $\alpha^2 \cdot E_0/h\nu$ gegen 1 vernachlässigt wurde, müßte bei der entsprechenden Berechnung des Streukoeffizienten

[1]) Bei der Berechnung von Z_{eff} wurde die Arbeit von J.C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930 zugrunde gelegt.

$\frac{\alpha^2}{\log \frac{h\nu}{E_0}}$ gegen 1 vernachlässigt werden. Wenn man diese letzte Vernachlässigung nicht vornimmt, so erhält man statt $-\frac{1}{2}\alpha^2 \cdot \Sigma$ den Ausdruck

$$-\frac{1}{2}\alpha^2 \Sigma \cdot \left(1+\frac{4}{3}\cdot\frac{1}{\log\frac{2h\nu}{E_0}+\frac{1}{2}}\right).$$

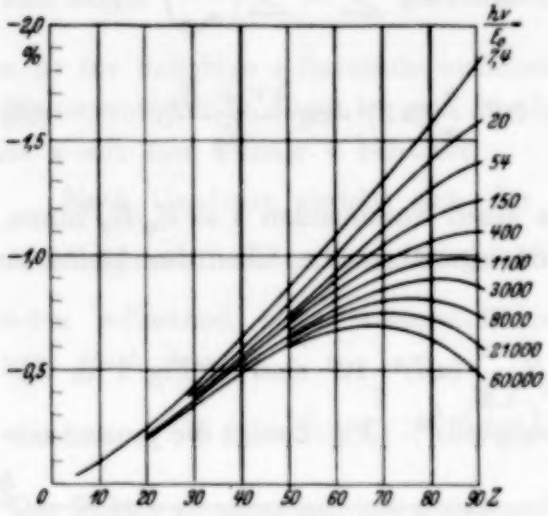


Fig. 3. Abweichung des Streukoeffizienten von der Klein-Nishina-Formel.

Die hieraus berechnete Abweichung des Streukoeffizienten ist in Fig. 3 wiedergegeben. Die beiden Kurven $\frac{h\nu}{E_0} = 1,\ 2{,}7$ sind weggelassen, weil bei ihnen der Fehler unseres Verfahrens $\left(\approx \alpha^3 \cdot \frac{E_0}{h\nu} \approx \Sigma \cdot \frac{E_0}{h\nu}\right)$ von der Größenordnung der gesamten Abweichung ist.

Bei der Berechnung des abnormen Gliedes ist die Vernachlässigung höherer Potenzen von (αZ) für schwere Atome ziemlich roh, weil, wie sich zeigte, die innersten Schalen den Hauptbeitrag liefern. Man dürfte daher auch das Potential in den abnormen Gliedern nicht einfach = 0 setzen, sondern gleich einem anderen Mittelwert, der von der Größenordnung α wäre; sein genauerer Wert müßte erst ermittelt werden.

München, Institut für theoretische Physik, 7. Mai 1935.

Die Polarisation der Resonanzstrahlung des Calciums und ihre Beeinflussung durch schwache Magnetfelder.

Von **Albrecht Steinhäuser** in Gießen.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1935.)

Es wird die Konstruktion eines besonderen Resonanzgefäßes beschrieben, mit Hilfe dessen es gelang, die Ca-Resonanzstrahlung zu beobachten. Die Messung des *Polarisationsgrades* ergibt für die Ca-Resonanzlinie 4227 Å einen Wert von 76,5%, statt des theoretisch zu erwartenden von 100%. Diese starke Depolarisation beruht im wesentlichen auf Störungen der angeregten Atome durch andere Ca-Atome oder Atome des beigefügten Edelgases. Die depolarisierende Wirkung der Eigenatome und ebenso die des Heliumzusatzes wird bestimmt bei steigendem Druck. Durch Extrapolation auf den Heliumdruck Null und den Ca-Dampfdruck Null ergibt sich ein *Polarisationsgrad von* 95%. — Die *Depolarisation* und ebenso die *Drehung der Polarisationsebene* durch ein Magnetfeld $H \perp E$ zeigen mit wachsendem Magnetfeld einen ähnlichen Verlauf wie die entsprechenden Kurven für Na und Hg nach Hanle, Keussler u. a. Aus der Depolarisation wird die mittlere Lebensdauer des Anregungszustandes der 4227 zu $\tau = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$ sec bestimmt. Die aus der Drehung erhaltenen Werte stimmen gut damit überein.

Bei den beiden Resonanzlinien des Calciums handelt es sich um eine Linie des Singulettsystems — die eigentliche Resonanzlinie — (4227 Å) und eine Interkombinationslinie (6573 Å). Die diesen Linien entsprechenden Übergänge sind in den bekannten Termsymbolen für die 4227: $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$ und für die 6573: $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$. Die vorliegenden Polarisationsuntersuchungen konnten nur an der 4227 durchgeführt werden, da die Intensität der Interkombinationslinie in Resonanz dazu nicht ausreichte.

Die Polarisation der Resonanzstrahlen in äußeren Magnetfeldern ist, wie Hanle und nach ihm Pringsheim u. a.[1]) gezeigt haben, durch Zeeman-Effekt zu erklären. Demgemäß müssen je nach der Richtung des Magnetfeldes und der Beobachtungsrichtung zum elektrischen Vektor des eingestrahlten Lichtes verschiedene Polarisationsverhältnisse auftreten. Aber auch im feldfreien Raum zeigt die Resonanzstrahlung einen hohen Grad von Polarisation, der auf diese Weise nicht zu erklären ist. Im Sinne der Quantentheorie haben wir es hier, wie Bohr[2]) gezeigt hat, mit einem Fall von Entartung zu tun. Eine Richtungsquantelung ist sowohl für $H = 0$ als auch bei sehr schwachen äußeren Magnetfeldern — solange nämlich die durch das Feld hervorgerufene Zeeman-Aufspaltung vergleichbar ist mit der natürlichen Linienbreite — nicht möglich.

---

[1]) W. Hanle, zusammenfassender Bericht; Ergebn. d. exakt. Naturw. **4**, 1925. — [2]) N. Bohr, Naturwissensch. **12**, 1115, 1924.

Eine theoretische Behandlung der Polarisations- und Intensitätsverhältnisse der Resonanzfluoreszenz, die die gesamten Erscheinungen einheitlich erklärt, haben Oppenheimer[1]) und Weisskopf[2]) nach der Diracschen Theorie der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie durchgeführt. Die Polarisationsverhältnisse im Falle der Entartung ($H = 0$) und für das Übergangsgebiet zwischen Entartung und Nichtentartung, d. h. bei schwachen äußeren Feldern, ergeben sich dabei als Spezialfälle. Nach dieser Rechnung sind in dem besonderen Fall, daß ein äußeres Magnetfeld parallel zum elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes gerichtet ist ($H \| E$), die Polarisationsverhältnisse der Resonanzstrahlung unabhängig von der Größe der Aufspaltung; und zwar gilt das auch für die Aufspaltung Null. Im Falle $H = 0$ sind also dieselben Polarisationsverhältnisse zu erwarten wie in einem äußeren Feld $H \| E$. Zu dem gleichen Ergebnis führte eine schon früher angestellte korrespondenzmäßige Betrachtung von Heisenberg[3]).

Bei beliebiger Richtung des Magnetfeldes dagegen erhält man bei sehr geringer Aufspaltung (wenn nämlich die Aufspaltung von derselben Größenordnung oder kleiner ist wie die Linienbreite) andere Polarisationsverhältnisse als bei stärkerer Aufspaltung. Legt man z. B. ein Magnetfeld senkrecht zum elektrischen Vektor des anregenden Lichtes ($H \perp E$) und beobachtet parallel H, so müßte man auf Grund des Zeeman-Effektes (Longitudinaleffekt) sowohl bei schwachen als auch bei stärkeren Magnetfeldern vollständige Depolarisation erwarten; denn in der Beobachtungsrichtung wird links- und rechtszirkular polarisiertes Licht ausgesandt, das sich, da beide Komponenten inkohärent sind, zu unpolarisiertem Licht zusammensetzt. Tatsächlich aber beobachtet man bei schwachen Feldern teilweise linear polarisiertes Licht, dessen Polarisation mit wachsendem Magnetfeld schnell abnimmt und dessen Polarisationsebene eine Drehung erfahren hat. Bei stärkerer Aufspaltung ist das Resonanzlicht, wie zu erwarten, vollkommen depolarisiert.

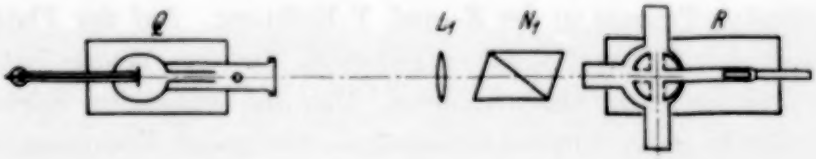
Die Weisskopfsche Rechnung ergibt nun, daß man bei geringer Aufspaltung die Aufspaltungskomponenten nicht mehr als inkohärent betrachten darf; diese setzen sich vielmehr jetzt zu einer partiell linear polarisierten Strahlung zusammen, deren Polarisationsebene gedreht ist. Diese Drehung ist abhängig von der Richtung und der Größe des Magnetfeldes. Für den besonderen Fall $H \perp E$ kommt Weisskopf zu denselben Formeln

---

[1]) I. R. Oppenheimer, ZS. f. Phys. **43**, 27, 1927. — [2]) V. Weisskopf, Ann. d. Phys. **9**, 23, 1931. — [3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

für den Drehungswinkel wie Keussler[1]) und andere[2]) auf Grund klassischer oder halbklassischer Überlegungen.

Der *Polarisationszustand der Resonanzlinie* (4227) *des Calciums* im feldfreien Raum ergibt sich also aus dem Zeeman-Aufspaltungsschema für H parallel E. Da die Singulettlinie normal aufspaltet, wird nur die π-Komponente angeregt. Infolgedessen müßte bei Anregung mit linear



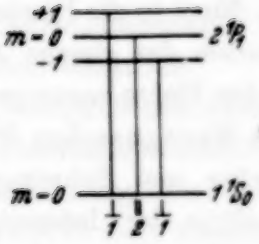


Fig. 1.

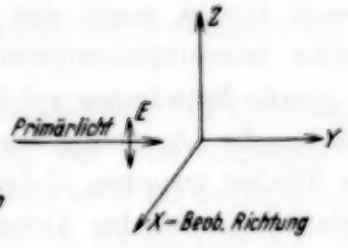


Fig. 2.

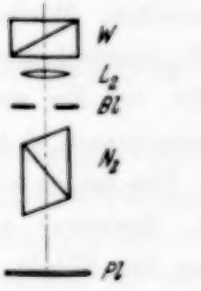


Fig. 3.

polarisiertem Licht ($E \parallel Z$) das in der X-Richtung beobachtete Resonanzlicht eine 100%ige Polarisation in Richtung der Z-Achse aufweisen (siehe Fig. 1 und 2).

Als Polarisationsgrad definiert man die Größe:

$$P = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$$

I_{max} (bzw. I_{min}) bedeutet die Intensitätskomponente in der Schwingungsrichtung maximaler (minimaler) Amplitude. Im vorliegenden Fall fällt I_{max} in die Z-Richtung (I_z) und I_{min} in die Y-Richtung (I_y).

Meßmethode und Versuchsanordnung.

Zur Messung des Polarisationsgrades ist es also nötig, die Größe von I_z und I_y zu bestimmen. Dies wurde mit folgender Versuchsanordnung ausgeführt (Fig. 3).

---

[1]) V. v. Keussler, Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927. — [2]) G. Breit, Journ. Opt. Soc. **10**, 439, 1925; I. A. Eldridge, Phys. Rev. **24**, 234, 1924.

Das Licht der Lichtquelle Q wurde durch die Linse L_1 und den Nicol N_1 in das Resonanzgefäß R eingestrahlt. Die Resonanzstrahlung wurde in senkrechter Richtung dazu beobachtet. Das innere Fenster des Resonanzgefäßes wirkte dabei als Blende. Durch das Wollaston-Prisma W wurde das Resonanzlicht sodann in die beiden senkrecht zueinander polarisierten Intensitätskomponenten zerlegt und mittels der Linse L_2 auf der photographischen Platte abgebildet. Dabei lagen die Schwingungsrichtungen des Wollaston-Prismas in der Z- und Y-Richtung. Auf der Platte erhielt man dann die beiden Schwärzungsflecken, die den beiden polarisierten Anteilen entsprechen, nebeneinander. Das den erhaltenen Schwärzungen entsprechende wahre Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten wurde nach folgendem Verfahren ermittelt:

Zwischen Wollaston-Prisma und photographische Platte war ein Nicol N_2 eingeschaltet. Durch Drehen wurde dies Nicol in die Einstellung gebracht, bei der von beiden Intensitätskomponenten der gleiche Anteil hindurchgelassen, d. h. die gleiche Schwärzung auf der Platte hervorgerufen wurde. Das ist im wesentlichen die Anordnung des Martensschen Polarimeters. Bedeutet φ den Winkel zwischen Z-Achse und Schwingungsrichtung des Nicols, so erhält man für das Verhältnis der Intensitäten: $I_z/I_y = \operatorname{tg}^2 \varphi$ und für den Polarisationsgrad: $P = \dfrac{I_z - I_y}{I_z + I_y} = -\cos 2\varphi$.

Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß immer nur Schwärzungen verglichen werden, die gleichzeitig aufgenommen sind; man ist daher von Schwankungen der Primärlichtquelle frei. Außerdem ist die Aufnahme von Schwärzungskurven mittels Intensitätsmarken überflüssig, da ja nur aus der Gleichheit der Schwärzungen auf die Gleichheit der Intensitäten geschlossen wird. Demgegenüber hat die häufig benutzte Methode, mit Hilfe eines Drehquarzkeils und Nicols das Resonanzlicht zu untersuchen, den Vorteil, daß man aus dem erhaltenen Streifensystem gleichzeitig auf den Polarisationsgrad und eine etwaige Drehung der Polarisationsebene schließen kann, hat aber den Nachteil, wie schon von Keussler (l. c.) angibt, daß sie genau paralleles Licht erfordert.

Die betreffende Nicolstellung (d. h. der Winkel φ), für die die Schwärzungen gleich waren, wurde aus einer Meßreihe in folgender Weise ermittelt: Das Resonanzleuchten wurde bei mehreren (etwa vier bis fünf) verschiedenen Nicolstellungen, die sich fortlaufend jeweils um 2 bis 3^0 unterschieden, aufgenommen. Dabei waren die Einstellungen so gewählt, daß bei zwei Aufnahmen der Winkel kleiner, bei den anderen größer war als der gesuchte Winkel φ. Wir erhalten dann auf der Platte eine Reihe von paarweise

angeordneten Schwärzungsflecken, wie sie Fig. 4 zeigt. Der einzelne Fleck zeigt den scharf begrenzten Primärstrahl. Dieser ist von einem schwächeren Leuchten umgeben, das auf sekundäre Resonanz zurückzuführen ist. Daß diese sekundäre Resonanzstrahlung weitgehend unpolarisiert ist, zeigen die gleichen Schwärzungen bei der Nicolstellung von 45°.

Das Verhältnis der photometrisch ermittelten Schwärzungswerte der beiden Komponenten wurde in einer Kurve für die verschiedenen Nicol-

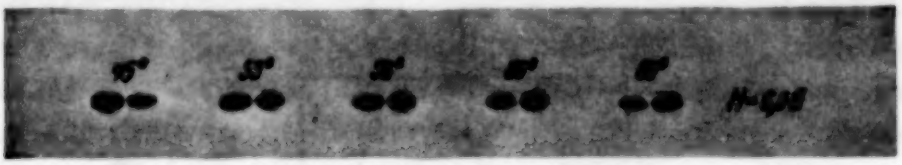


Fig. 4.

stellungen aufgetragen und der Verhältniswert 1 durch graphische Interpolation bestimmt.

Lichtquelle und Resonanzgefäß. Zur Erreichung der nötigen Intensitäten der Fluoreszenzstrahlung war eine möglichst intensive Strahlungsquelle Voraussetzung. Eine solche ist in der Form, wie sie von Cario und Lochte-Holtegreven[1]) konstruiert wurde, gegeben. Als Material für die Lichtquelle und das Resonanzgefäß kam wegen der hohen Temperaturen (650 bis 700°), die zur Erzielung des nötigen Dampfdruckes gebraucht wurden, nur schwer schmelzbare Glassorten oder Quarz in Frage. Bei ihrer Verwendung stellten sich aber große Schwierigkeiten ein. Sie bestanden darin, daß alle diese Materialien von Calcium sofort angegriffen und die Gefäßwände nach kurzer Zeit zerstört wurden. Schon bei 400 bis 500° C trat eine starke Bräunung der Wandung auf, wodurch diese für die Strahlung undurchlässig wurde. Bei 600 bis 700° C, wie sie später für die Lichtquelle gebraucht wurden, hatte sich nach einiger Zeit das Calcium in die Gefäßwand eingefressen und führte zur Zerstörung.

Die besondersartige Konstruktion der Lampe von Cario und Lochte hat den Vorteil, daß durch einen zirkulierenden Edelgasstrom der Ca-Dampf vom Austrittsfenster ferngehalten wird. Die Bräunung wird somit vermieden. Die hier benutzte Form der Lampe zeigt Fig. 5. Es handelt sich hierbei um eine Entladungslampe aus Quarz, die mit Hochspannung betrieben wurde (Stromstärke: 120 mA). Die elektrische Entladung zwischen den beiden Elektroden wurde durch das Edelgas (Helium von 10 mm Hg) aufrechterhalten, welches in der durch Pfeile angedeuteten Richtung

[1]) G. Cario u. W. Lochte-Holtegreven, ZS. f. Phys. **42**, 22, 1927.

zirkulierte. Der aus dem kugelförmigen Ansatz nach vorne destillierende Ca-Dampf wurde noch innerhalb des Ofens an der Stelle *S* aus der Entladungsbahn gerissen, wodurch eine etwaige Linienumkehr stark vermindert wurde. Die Elektroden bestanden aus Wolfram, da nur dieses Material sich in Quarz einschmelzen läßt. Die Wolframdurchschmelzungen mußten an ihren Enden gekittet werden, da sie nicht vollkommen vakuumdicht hergestellt werden können. Diese Kittstellen und ebenso das aufgekittete Quarzfenster mußten besonders gekühlt werden. Es stellte sich als praktisch

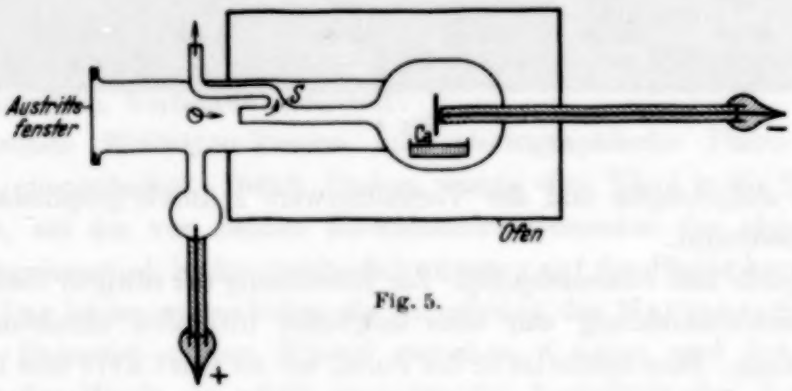


Fig. 5.

heraus, die Durchschmelzungen der Elektrode auch innerhalb der Kugel bis an die Platte durchzuführen, da sonst die Entladungen häufig hinter der Platte ansetzten. Zur Reinigung des Edelgases war zwischen Lampe und Zirkulationspumpe ein Gefäß mit Absorptionskohle eingeschaltet, welches von außen mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Zur Füllung der Lampe wurde metallisches Calcium (von Schering-Kahlbaum) in einem Schiffchen aus Molybdänblech durch ein Ansatzrohr eingeschoben und nach Abschmelzen dieses Rohres das Gefäß evakuiert. Durch Destillation ließ sich das Calcium nicht einbringen. Es reagierte sofort mit den verbindenden Quarzröhren und zerstörte sie.

Die Lebensdauer der Lampe hing nun einzig und allein davon ab, wie lange es möglich war, die Ansatzkugel, in der sich das Calcium befand, vor dem Zerspringen zu bewahren. Schon nach mehrmaligem Betrieb hatte sich das Calcium auf der Kugelwand niedergeschlagen. Der Versuch, die Innenwand der Kugel durch eine Platinierung mit Glanzplatin vor dem Calcium zu schützen, war ohne Erfolg. Die kurze Lebensdauer der Lampe gestaltete die Messungen sehr schwierig, da sie eine häufige Neufüllung bedingte; doch sind die einzelnen Meßreihen immer bei derselben Füllung ausgeführt worden.

Die violette Linie (4227 Å) trat bei 300 bis 400° C im Spektrum der Lampe stärker hervor; doch wurde zur Steigerung der Intensität die Lampe meist bei 650° gebrannt. Die rote Linie (6573 Å) dagegen war erst bei 600° schwach sichtbar und wurde über 700° dann intensiver als die stärkste von den roten Heliumlinien (6678 Å).

Für das *Resonanzgefäß* lagen die Verhältnisse etwas anders, da es nur auf Temperaturen bis 550°, meist sogar geringer, gebracht wurde. Infolgedessen kam eine Zerstörung des Ansatzrohres für Calcium nur nach langem Betrieb vor. Dagegen lag hier die Hauptschwierigkeit im Auftreten der Bräunung der Gefäßwand. Um diese zu verhindern, mußte der Calciumdampf künstlich vom Ein- und Austrittsfenster ferngehalten werden, was wieder nur durch eine Edelgasfüllung zu erreichen war.

Für Untersuchungen der Polarisation der Resonanzstrahlung ist jedoch eine Edelgasbeimischung sehr nachteilig. Denn wie Wood[1]) und andere[2]) an Hg gezeigt haben, setzen die Edelgase bei Drucken von 1 mm und mehr die Polarisation der Resonanzstrahlung schon stark herab. Andere Gase, die weniger depolarisierend wirken (wie etwa O_2, H_2) gehen mit Ca schon bei geringeren Temperaturen sofort chemische Verbindungen ein. Es blieb also nur die Möglichkeit, bei möglichst geringem Edelgasdruck den Polarisationsgrad zu bestimmen und dann nachträglich den Einfluß des Edelgases selbst festzustellen. Eine einfache Edelgasfüllung von einigen wenigen Millimetern konnte die Bräunung der Wände nicht verhindern. Es wurde deshalb das Prinzip des zirkulierenden Gasstromes auch hier zur Anwendung gebracht. Nach Vorversuchen mit verschiedenartigen Resonanzgefäßen wurde schließlich ein Quarzgefäß von der Form verwendet, wie es Fig. 6 zeigt. Es bestand aus einer inneren Kugel mit drei rechtwinklig angeordneten Öffnungen zum Ein- und Austritt der Strahlung und einer äußeren Kugel mit drei entsprechend liegenden Ansatzrohren. Der Gasstrom zirkulierte in Richtung der Pfeile und wurde in der inneren Kugel durch Schlitze S seitlich abgesaugt. Etwa dem Gasstrom entgegen diffundierender Ca-Dampf schlug sich an den Wänden der äußeren (kalten) Ansatzrohre nieder, so daß die Abschlußfenster frei blieben. Das metallische Calcium war in einer eisernen Patrone in dem mittleren (hinteren) Ansatzrohr untergebracht und mußte während des Betriebes bis zur Mitte M vordiffundieren. Die Eedelgasfüllung war Helium von 3 mm. Zwischen Pumpe und Resonanzgefäß war in die Zirkulationsleitung wieder ein Gefäß mit Absorptionskohle

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **44**, 1007, 1922. — [2]) V. v. Keussler, Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.

eingefügt. Jetzt trat nur noch eine Bräunung der inneren Kugel ein. Diese erwies sich sogar als vorteilhaft. Die innere Kugel wirkte nun wie eine Blende, so daß nur noch Strahlung zu den seitlichen Öffnungen austrat und außerdem die Strahlung des glühenden Ofens abgeschirmt wurde.

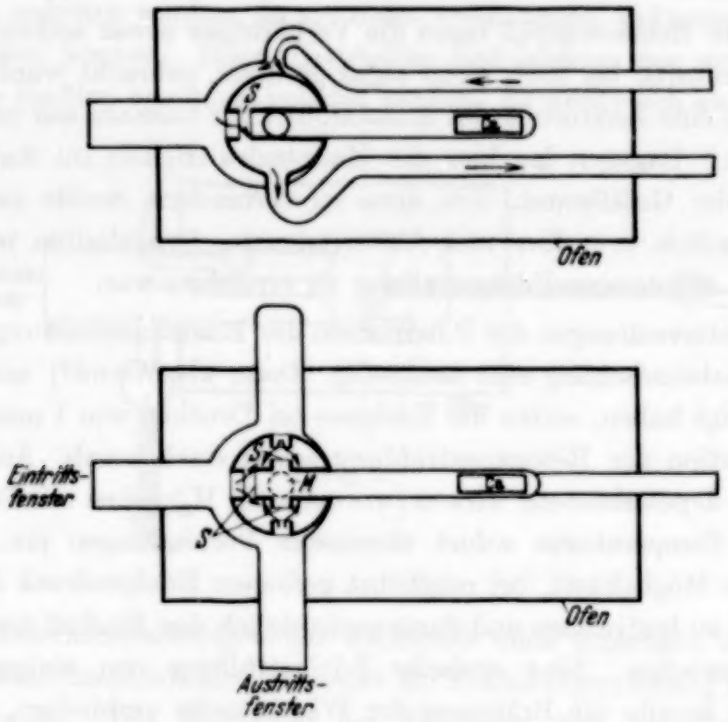


Fig. 6.

Der im Resonanzgefäß herrschende Ca-*Dampfdruck* war wesentlich geringer als der Sättigungsdruck bei der jeweiligen Temperatur, da das zirkulierende Edelgas an den inneren Fenstern die bis dorthin vordestillierten Calciumteilchen wegführte. Es entstand so im Innern des Resonanzgefäßes ein Dampfdruckgefälle. Dementsprechend war auch der Polarisationsgrad an den verschiedenen Stellen des Resonanzgefäßes nicht der gleiche. Der Polarisationsgrad wurde deshalb an drei verschiedenen Stellen längs des Primärstrahls (das bedeutet auch gleichzeitig längs des Dampfdruckgefälles) gemessen: nämlich an der Eintrittsstelle (I.), in der Mitte (II.) und am Ende (III.) des durch das seitliche (innere) Beobachtungsfenster begrenzten Gesichtsfeldes.

Um zunächst über die erreichbaren *Intensitäten* der beiden Resonanzlinien ein Bild zu bekommen, wurde die Resonanzstrahlung direkt (ohne Polarisationsoptik) mit einem kleinen Fuess-Glasspektrographen aufgenommen. Dabei war das Nicol N_1 entfernt. Von 460^0 an war die *violette*

Linie in Resonanz sehr intensiv, auch für das Auge gut sichtbar (die Temperatur von 460° entspricht einem Sättigungsdampfdruck von $8 \cdot 10^{-6}$ mm Hg). Die Belichtungszeiten für die Polarisationsgradmessungen betrugen 5 bis 10 Minuten. Es wurden Lumière-Opta-Platten verwendet, die in diesem Wellenlängengebiet gute Empfindlichkeit besitzen.

Die *rote Linie* wurde bei 650 bis 700° (im Resonanzgefäß) aufgenommen. Nach einer Belichtung von 6 bis 7 Stunden erhielt man eine gerade eben sichtbare Schwärzung bei Verwendung von Agfa-Pan-Platten. Diese Belichtungszeit konnte jedoch wesentlich verkürzt werden, wenn man die Platte vorher mit $AgWO_4$ sensibilisierte, nach dem Verfahren, wie es Schmiescheck[1]) angibt. Dadurch wurde eine etwa zehnfache Empfindlichkeit erreicht. Für Polarisationsuntersuchungen reicht jedoch auch bei dieser Plattenempfindlichkeit die Intensität nicht aus, da durch Zwischenschaltung der Polarisationsoptik die auf die Platte gelangende Intensität wesentlich geschwächt ist.

Bei den Polarisationsuntersuchungen der violetten Linie konnte also schon wegen der geringen Intensität der roten Linie auf den Spektrographen verzichtet werden, zumal die benutzten Platten für Rot vollkommen unempfindlich waren. Nach einer neuen Füllung von Lampe und Resonanzgefäß mit Ca enthielt die Resonanzstrahlung Natriumlicht; doch destillierte das Na, das dem Ca als Verunreinigung beigemischt war, bei den hohen Temperaturen sehr bald heraus. Auch für diese Wellenlänge war die Platte wenig empfindlich. Zur Sicherheit aber wurden die Polarisationsaufnahmen erst ausgeführt, nachdem mit dem Spektrographen im Resonanzlicht nur noch Licht der Wellenlänge 4227 Å nachgewiesen werden konnte. Ebenso wurde die Strahlung nach dem Vorhandensein ultravioletter Linien (höhere Serienglieder) mit einem Quarzspektrographen untersucht; doch zeigten die Platten keinerlei Andeutungen solcher Linien.

Eine Verfälschung der Ergebnisse kann auch durch *Streulicht* verursacht werden. Das Auftreten von Streulicht konnte hier jedoch durch gute Justierung vollkommen vermieden werden. Wenn der Strahlengang des anregenden Lichtes die inneren Wände des Resonanzgefäßes nicht berührte, wurde selbst bei Belichtungszeiten von einer Stunde und mehr bei Einstrahlung in das kalte Resonanzgefäß keine Schwärzung hervorgerufen.

Die *Magnetfelder* wurden durch zwei Helmholtzsche Spulen von je 600 Windungen und 20 cm Durchmesser erzeugt. Das Feld wurde mit einer Probespule und ballistischem Galvanometer ausgemessen. Kontroll-

[1]) N. Schmiescheck, 188. Ber. d. D. Versuchsanst. f. Luftf. **5**, 509, 1930.

rechnungen gaben gute Übereinstimmung. Um das störende Magnetfeld des Heizofens zu vermeiden, wurde zur Heizung des Resonanzgefäßes ein Ofen mit bifilarer Wicklung hergestellt. Die nachträgliche Prüfung mit der Probespule ergab noch ein restliches Magnetfeld von 0,4 Gauß bei der Heizstromstärke von 6 Amp. Dieses und ebenso das Erdfeld waren nicht ausgeglichen: Beide Felder lagen in Richtung des Primärstrahls. Der Einfluß so schwacher Felder auf den Polarisationsgrad des Ca ist sehr gering, wie man aus Fig. 9 ersehen kann, die die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von einem depolarisierenden äußeren Magnetfeld zeigt.

Meßergebnisse.

1. Polarisationsgradmessungen. Der theoretisch zu erwartende Polarisationsgrad von 100% wurde bei weitem nicht erreicht. Der höchste gemessene Wert betrug 76,5%. Die Ursachen für eine derartige Verringerung des Polarisationsgrades sind verschiedenartige; die wesentlichsten sind hier die depolarisierenden Wirkungen, die durch benachbarte Atome (sowohl Ca-Atome als auch Edelgasatome) auf das angeregte Atom ausgeübt werden. Dabei ist der depolarisierende Wirkungsradius ein Vielfaches des gaskinetischen Atomradius, wie an Na von Datta[1]) und an Hg von Keussler[2]) und Schütz[3]) gezeigt wurde und auch durch die Theorie[4]) bestätigt wird.

Diese Störungen sind nur durch weitgehende Herabsetzung des Eigendampfdruckes und des Fremdgasdruckes zu beseitigen. Jedoch konnte der Heliumdruck im Resonanzgefäß bei den vorliegenden Versuchen wegen der genannten experimentellen Schwierigkeiten nicht unter 3 mm herabgesetzt werden. Ebenso war der Verminderung des Eigendampfdruckes eine Grenze gesetzt, da ja gleichzeitig die Intensität der Resonanzstrahlung zurückging. Die tiefste angewendete Temperatur war 420° C; sie entspricht einem Sättigungsdruck von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ mm. Der tatsächliche Dampfdruck war, wie schon erwähnt, wesentlich geringer.

Bei dieser Temperatur von 420° C ergaben sich an den drei Meßstellen für P (entsprechend dem von I nach III steigenden Dampfdruck) die Werte:

I: 76,5%, II: 74,8%, III: 73,8%.

Durch Extrapolation auf den Ca-Dampfdruck Null und Edelgasdruck Null kommt man, wie weiter unten gezeigt wird, auf annähernd 95%.

---

[1]) G. L. Datta, ZS. f. Phys. **37**, 625, 1926. — [2]) V. v. Keussler, Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927. — [3]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **35**, 260, 1925. — [4]) L. Nordheim, ebenda **36**, 496, 1926.

Bei der Messung des Polarisationsgrades können nun noch eine Reihe von weiteren Umständen einen zu kleinen Polarisationsgrad verursachen:

Durch die schon genannte *sekundäre Resonanz* kann das Meßergebnis stark verfälscht werden, da sie fast vollkommen unpolarisiert ist, wie Fig. 4 zeigte. Die Intensität der Sekundärresonanz läßt sich auf den photographischen Aufnahmen aus den seitlichen Schwärzungen, die das primäre Resonanzstrahlbündel begrenzen, abschätzen. Bei der Temperatur von 420° jedoch war auf den Platten keinerlei Schwärzung, die auf sekundäre Resonanz zurückzuführen ist, zu bemerken. Dagegen tritt sie auf bei allen Aufnahmen, die bei einer Temperatur über 450° gemacht sind. Weiterhin kann durch die *endlichen Öffnungswinkel* im Primär- und Resonanzstrahl ein Fehler entstehen, wie Pringsheim und Gaviola[1]) gezeigt haben. Für die hier vorkommenden Öffnungswinkel von 3,5 und 5° liegt dieser Fehler jedoch unter $^1/_2$%. *Störende Streustrahlung* trat nicht auf; hierauf wurde schon bei der Besprechung der Versuchsanordnung hingewiesen. Der durch fehlerhafte Einstellung des Meßnicols hervorgerufene *Meßfehler* war für die hohen Polarisationsgrade gering: Ein Einstellungsfehler von 1° ergab bei Polarisationsgraden von 60 bis 80% einen prozentualen Fehler von 2 bis 3%.

2. *Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom* Ca-*Dampfdruck.* Fig. 7 zeigt die Änderung des Polarisationsgrades bei wachsendem Dampfdruck. Da die im Resonanzgefäß tatsächlich herrschenden Dampfdrucke nicht bekannt waren, sind auf der Abszissenachse die jeweiligen Temperaturen des Resonanzgefäßes angegeben. Der Polarisationsgrad wurde wieder wie oben längs des Primärstrahls an den drei angegebenen Stellen des Resonanzgefäßes gemessen. Diesen entsprechen die drei Kurven von Fig. 7: Kurve I der Eintrittsstelle — sie zeigt wegen des geringsten Dampfdruckes die höchsten Polarisationsgrade —, Kurve II und III geben die Werte in der Mitte und vom Ende an.

Tabelle 1.

Temperatur	Sättigungsdruck	Temperatur	Sättigungsdruck
420° C	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$ mm	480° C	$20 \cdot 10^{-6}$ mm
440	4,4	500	50
460	8,0		

[1]) E. Gaviola u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **34**, 1, 1925; **39**, 75, 1926.

In Tabelle 1 sind mit den Temperaturen die entsprechenden Sättigungsdrucke[1]) zusammengestellt, um wenigstens eine obere Grenze für die Drucke anzugeben.

Alle drei Kurven der Fig. 7 streben in ihrer Verlängerung über den Punkt von 420° einem gemeinsamen Grenzwert zu, was ja auch erwartet werden muß. Dieser Grenzwert (Polarisationsgrad) entspricht dem Dampfdruck Null, bei dem dann die depolarisierende Wirkung der Zusammenstöße der Ca-Atome gänzlich aufgehoben wäre. Dem Kurvenbild kann man ent-

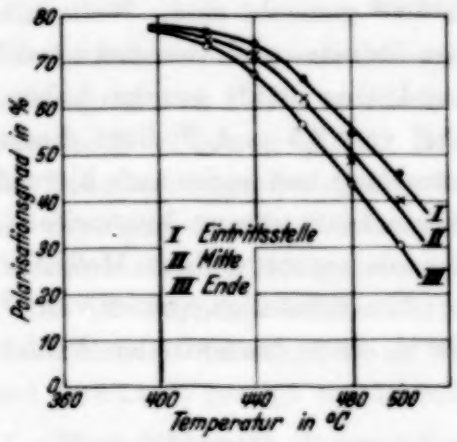


Fig. 7.

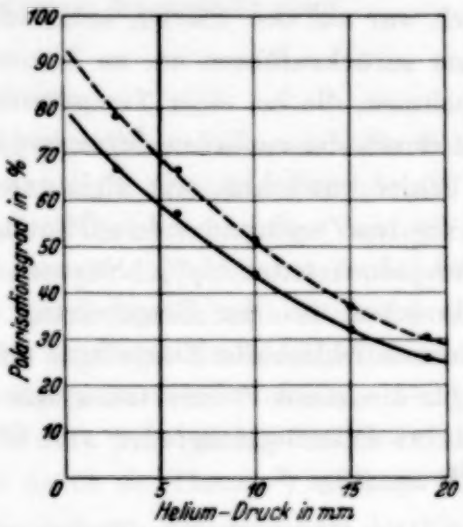


Fig. 8.

nehmen, daß dieser Polarisationsgrad noch unter 80% liegt, schätzungsweise bei 78%. Der höchste gemessene Wert von 76,5% weicht davon nicht viel ab. Daraus läßt sich ersehen, daß bei 420° an der Eintrittsstelle schon ein sehr geringer Dampfdruck herrschen muß, so daß praktisch keine störenden Zusammenstöße mehr auftreten. An Na konnte Datta noch bei einem Dampfdruck von 10^{-7} mm einen depolarisierenden Einfluß der Nachbaratome feststellen; bei 10^{-6} mm war die Polarisation bereits auf die Hälfte abgesunken; daraus ergibt sich ein Wirkungsradius von 10^{-4} cm. Für Hg gibt Keussler einen Halbwertsdruck von $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ mm und einen

[1]) In einer neuerdings erschienenen Arbeit von Rudberg (Phys. Rev. **46**, 763, 1934) sind die Ca-Dampfdrucke für das Gebiet von 500 bis 625° C neu bestimmt, und es ist gezeigt, daß die seither geltenden Werte nach N. B. Pilling (Phys. Rev. **18**, 362, 1921) zehnmal zu groß erhalten sind. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte sind, da sie für Temperaturen unter 500° C gelten, aus der Arbeit von Pilling entnommen, aber durch 10 dividiert. Auch auf Grund der Größe der hier gemessenen Depolarisation sind bei diesen Temperaturen Sättigungsdrucke von der Größenordnung von 10^{-6} mm eher anzunehmen als 10^{-5} mm.

Wirkungsradius von $0{,}75 \cdot 10^{-6}$ cm an. Für Calcium konnte der Wirkungsradius wegen des unbekannten Dampfdruckes nicht bestimmt werden.

3. Die depolarisierende Wirkung des Edelgaszusatzes. Nach Fig. 7 ist die noch verhältnismäßig starke Depolarisation bei 420° C nur zum geringsten Teil auf die Zusammenstöße der angeregten Atome mit anderen Ca-Atomen zurückzuführen. Inwieweit dafür der Edelgaszusatz (im Resonanzgefäß) verantwortlich zu machen ist, wurde durch Polarisationsgradmessungen bei verschiedenen Heliumdrucken festgestellt. Fig. 8 zeigt in der ausgezogenen Kurve die Depolarisation bei wachsendem Heliumdruck. Die Temperatur des Resonanzgefäßes betrug 460°. Eine geringere Temperatur hätte eine wesentliche Steigerung der Belichtungszeiten bedingt, was wegen der kurzen Lebensdauer der Lampe möglichst vermieden werden mußte. Für den geringsten Druck (3 mm) wurde ein Polarisationsgrad von 66,8% gemessen. Die Extrapolation über diesen Wert hinaus auf den Druck Null ergibt etwa 80% Polarisation bei der gewählten Temperatur von 460°.

Für Ca ist der depolarisierende Einfluß von Helium wesentlich geringer als für Hg. Bei Hg fand Wood[1]), daß bei einem Heliumzusatz von 6 mm fast vollständige Depolarisation herrschte und Keussler (l. c.) gibt als Halbwertsdruck der Depolarisation durch Helium 0,77 mm an.

Aus der Dampfdruckabhängigkeit des Polarisationsgrades (Fig. 7) geht hervor, daß bei 460° der Polarisationsgrad schon stark herabgesetzt ist. Es war nun von Interesse, zu sehen, ob bei Vermeidung aller dieser depolarisierenden Einflüsse der Grenzwert der Polarisation an den theoretischen Wert von 100% herankommt. Es wurden daher die Meßwerte von Fig. 8 für den aus der Dampfdruckkurve extrapolierten Wert von 78% bei 3 mm Heliumdruck umgerechnet und in der gestrichelten Kurve von Fig. 8 dargestellt. Durch Extrapolieren dieser Kurve erreicht man einen Polarisationsgrad von etwa 95%. Die Differenz auf 100% kann man wohl mit Berechtigung auf Meßfehler und nicht beseitigte Störungen der restlichen Magnetfelder zurückführen.

4. Einfluß eines Magnetfeldes parallel dem elektrischen Vektor des eingestrahlten Lichtes ($H \parallel E \parallel Z$). Die starke depolarisierende Wirkung benachbarter Atome ist ohne weiteres erklärlich durch die geringe Energiedifferenz der verschiedenen Zeeman-Niveaus, vor allem in schwachen Magnetfeldern. Sie ist natürlich am größten für $H = 0$. Legt man aber ein äußeres Magnetfeld parallel dem elektrischen Vektor des anregenden Lichtes, so muß man

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **44**, 1107, 1922.

eine geringere Depolarisation erwarten, je größer die Aufspaltung ist, da die Störungsenergie größer sein muß. Dies ist auch durch Messungen an Na[1]) und Hg[2]) bestätigt worden. So bewirkte nach Datta bei Na ein Feld 150 Gauß ein Ansteigen des Polarisationsgrades von 27,5 auf 56% bei einem Dampfdruck von $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ mm, womit fast der theoretische Wert von 60% für Na erreicht ist.

Bei den vorliegenden Versuchen an Ca wurden Magnetfelder bis zu 350 Gauß verwendet. Ein Einfluß konnte jedoch nicht festgestellt werden. Es besteht natürlich die Möglichkeit, daß sehr viel höhere Magnetfelder eine Steigerung des Polarisationsgrades bewirken. Auffällig ist immerhin, daß bei Na schon kleinere Magnetfelder eine wesentliche Steigerung des Polarisationsgrades herbeiführen. Wie nämlich die weiter unten angeführten Messungen der mittleren Lebensdauer des Anregungszustandes für die Ca-Resonanzlinie ergeben, beträgt diese $\tau = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$ sec, d. h. sie ist von der gleichen Größenordnung wie die der D_2 des Na $\tau = 1{,}3 \cdot 10^{-8}$ sec; während für Hg $\tau = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$ sec gemessen wurde. Danach wären für Ca ähnliche Verhältnisse wie für Na zu erwarten, denn der Wirkungsquerschnitt für einen Stoß ist nach Nordheim[3]) um so größer, je kleiner das entsprechende τ ist.

5. Depolarisation durch ein Magnetfeld senkrecht auf E und Lebensdauerberechnung des angeregten Atomzustandes. Bei der Bestimmung der Depolarisation durch ein schwaches Magnetfeld, das senkrecht zum elektrischen Vektor und parallel zur Beobachtungsrichtung ($H \parallel X$) verläuft, ist zu beachten, daß außer der Depolarisation noch eine Drehung der Polarisationsebene des Resonanzlichtes auftritt. Zur Ermittlung des Polarisationsgrades $P = \dfrac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$ wäre es also nötig, das zur Messung verwandte Wollaston-Prisma um den jeweiligen Drehungswinkel nachzudrehen, da I_{max} nun nicht mehr mit I_z und I_{min} nicht mit I_y (den Schwingungsrichtungen des Prismas) zusammenfallen. Dies würde jedoch das Meßverfahren wesentlich komplizierter gestalten. Es wurde daher das Prisma in seiner Lage (Parallel Z bzw. Y) belassen. In diesem Fall erhält man nun nicht mehr aus dem Verhältnis der gemessenen Intensitäten den oben definierten Polarisationsgrad, sondern die davon verschiedene Größe $p = \dfrac{I_z - I_y}{I_z + I_y}$. Auf den Unterschied und die Beziehungen beider Größen

[1]) E. Gaviola u. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **25**, 367, 1924; G. L. Datta, l. c. — [2]) V. v. Keussler, l. c. — [3]) L. Nordheim, ZS. f. Phys. **36**, 496, 1926.

wurde von v. Keussler[1]) hingewiesen. Auch Wood und Ellett[2]) haben bei ihren Messungen nicht P, sondern p bestimmt. Es stellt jedoch auch p ein Maß für die depolarisierende Wirkung eines Magnetfeldes dar und gibt ebenso die Möglichkeit, die Lebensdauer des angeregten Atomzustandes zu errechnen.

Für p gilt nach Breit und Eldridge[3]):

$$p = \frac{p_0}{1 + 4\tau^2\omega^2}.$$

Dabei bedeutet p_0 den Polarisationsgrad ohne Magnetfeld, $\omega = \frac{e}{4\pi cm} \cdot H$ die sogenannte Larmor-Frequenz und τ die mittlere Lebensdauer des angeregten Atomzustandes (Verweilzeit).

Die drei Kurven von Fig. 9 geben den Verlauf von p bei wachsendem Magnetfeld (parallel X). Sie entsprechen den drei Stellen des Resonanzgefäßes und liegen den verschiedenen Dampfdrucken gemäß in verschiedenen Höhen. Das Magnetfeld variierte von 6,5 bis 44 Gauß. Die Temperatur des Resonanzgefäßes betrug 460°; der Heliumdruck war 3 mm.

Aus den gemessenen Polarisationsgraden erhält man nun die mittlere Lebensdauer τ des Anregungszustandes ($2\,^1P_1$) nach der gegebenen Formel. In Tabelle 2 sind für die einzelnen Meßpunkte die Werte von $\tau \cdot 10^8$ zusammengestellt.

Tabelle 2. $\tau \cdot 10^8$ sec.

Magnetfeld	Kurve I $p_0 = 66{,}3\,\%$	Kurve II $p_0 = 62{,}3\,\%$	Kurve III $p_0 = 56{,}5\,\%$
6,5	2,28	2,64	2,97
11	2,31	2,64	2,95
16,5	2,10	2,41	2,82
22	2,05	2,28	2,44
33	2,96	3,15	3,81
44	3,08	3,38	4,46

Hier fällt zweierlei auf: Vergleicht man nämlich die Werte nach Kurve I mit denen nach Kurve II und III, so ergibt sich eine scheinbar wachsende Lebensdauer von I nach II nach III, d. h. mit steigendem Dampfdruck. Ferner zeigt die Tabelle in den Werten für 33 und 44 Gauß eine starke

[1]) V. v. Keussler, Phys. ZS. **27**, 313, 1926; Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927. — [2]) R. W. Wood u. A. Ellett, Phys. Rev. **24**, 243, 1924. — [3]) G. Breit, Journ. Opt. Soc. **10**, 439, 1925; I. A. Eldridge, Phys. Rev. **24**, 234, 1924.

Abweichung. Es ergibt sich daraus, daß die zugrunde gelegten Polarisationsgrade für 33 und 44 Gauß zu klein erhalten wurden. Denn die Genauigkeit dieser niedrigen Polarisationsgrade ist sehr viel geringer als die der hohen. Während eine fehlerhafte Bestimmung der Einstellung des Meßnicols um 1^0 für die hohen Polarisationsgrade (60%) einen prozentualen Fehler von 3 bis 4% ausmacht, bedingt sie für kleine Polarisationsgrade (10%) einen Fehler von 45%. Aus den vier ersten Werten der Tabelle erhält man als Mittelwert $\tau = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$ sec nach Kurve I, $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ nach Kurve II und $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ nach Kurve III. Mit Hilfe dieser Werte lassen sich nun umgekehrt

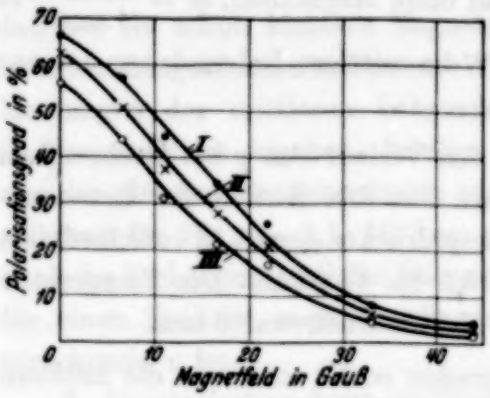


Fig. 9.

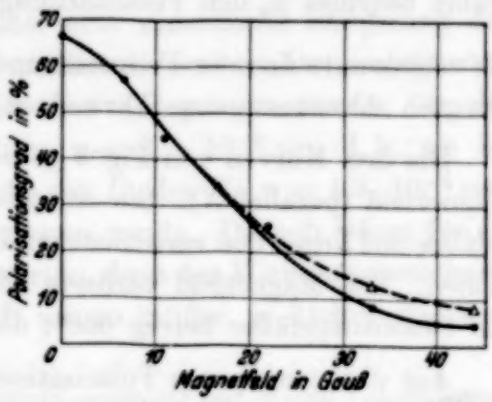


Fig. 10.

die Polarisationsgrade für 33 und 44 Gauß errechnen. Fig. 10 zeigt noch einmal Kurve I, der gestrichelte Teil geht durch die korrigierten Werte.

Aus dem scheinbaren Anstieg der Lebensdauer mit wachsendem Dampfdruck ist zu folgern, daß an der Stelle II und III die p-Werte zu klein erhalten wurden. Als Ursache hierfür kann die sekundäre Resonanz in Frage kommen, die ja bei der Versuchstemperatur von 460^0 nicht mehr vernachlässigt werden darf und die mit steigendem Dampfdruck zunimmt. Ihr Einfluß ließe sich jedoch nur durch genaue absolute Intensitätsmessungen bestimmen. Es ergibt sich weiterhin, daß der aus Kurve I ermittelte Wert für die Lebensdauer $\tau = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$ sec ebenfalls noch höher sein kann als für ungestörte Verhältnisse, da sich auch noch an der Meßstelle I der Dampfdruck störend bemerkbar macht, wie die auftretende sekundäre Resonanzstrahlung zeigt. Berechnet man nach den Formeln der Dispersionstheorie[1]) den dort eingeführten f-Wert (Oszillatorenstärke) aus dem gegebenen Wert für τ, so erhält man $f \approx 0{,}4$. Dieser Wert unterscheidet sich von der gewöhnlich

[1]) W. Pauli, Quantentheorie und Dispersionsphänomene. Handb. d. Phys. XXIII.

gemachten Annahme $f \approx 1$ für die Resonanzlinie der Erdalkali um den Faktor 2,5; d. h. die Lebensdauer wäre um diesen Faktor zu groß erhalten.

6. Drehung der Polarisationsebene. Die im Falle H senkrecht auf E in der Richtung parallel H zu beobachtende Drehung der Polarisationsebene ($E \parallel Z$, $H \parallel X$) bietet eine Kontrolle der Depolarisationsmessungen, da aus ihr ebenfalls die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt werden kann. Zur Bestimmung des Drehungswinkels wurde folgendes Meßverfahren eingeschlagen: Aus der Meßapparatur wurde das Nicol N_2 entfernt. Das Wollaston-Prisma W wurde nun um den Resonanzstrahl als Achse gedreht, bis die beiden Zerlegungskomponenten des Resonanzlichtes gleiche Intensität hatten, d. h. auf der photographischen Platte gleiche Schwärzungen erzeugten. Dann stand das Wollaston-Prisma um 45^0 verdreht gegen die Stellung des größten Intensitätsunterschiedes beider Komponenten, also auch gegen die Richtung der Polarisationsebene. Für $H = 0$ erhielt man demnach Gleichheit bei einer Drehung des Wollaston-Prismas um 45^0 gegen die Z- (bzw. Y-) Achse.

Zur genauen Bestimmung des Drehwinkels wurde wieder das Verfahren der graphischen Interpolation wie für die Polarisationsgradmessungen angewendet, indem eine Meßreihe verschiedener Prismenstellungen auf eine Platte aufgenommen wurde. Fig. 11 zeigt eine solche Aufnahme für $H = 0$.

Fig. 11.

Die daruntersteheuden Zahlen geben die Drehung des Wollaston-Prismas an.

In Fig. 12 sind die Drehungswinkel der Polarisationsebene für drei verschiedene Magnetfelder dargestellt. Sie wurden in der Mitte (an der Stelle II) des Resonanzgefäßes gemessen. Die Kurve zeigt einen ähnlichen Verlauf wie ihn auch Keussler bei Hg gefunden hat. Der Heliumdruck im Resonanzgefäß betrug 3 mm, die Temperatur 450^0 C.

Zwischen dem Drehungswinkel ϑ und der Lebensdauer τ besteht nun folgende Beziehung [1]):

$$\operatorname{tg} 2\,\vartheta = 2\,\tau\omega,$$

[1]) V. v. Keussler, Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.

dabei ist ω wieder die Umlaufsgeschwindigkeit der Larmor-Präzession. Die errechnete Lebensdauer ist für die drei Magnetfelder in Tabelle 3 dargestellt.

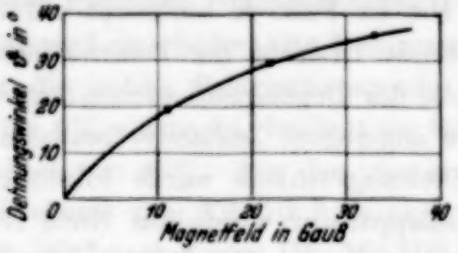


Fig. 12.

Tabelle 3.

Magnetfeld in Gauss	ϑ	$\tau \cdot 10^8$ sec
11	19,5°	2,63
22	29,5°	2,70
33	35,5°	3,15

Bei dieser Bestimmung ergibt ein Meßfehler des Winkels ϑ von 1° einen Fehler in τ von 6 bis 8%. Die Werte von Tabelle 2 und die von Tabelle 3 sind nicht bei genau der gleichen Temperatur aufgenommen.

Um einen Vergleich beider Methoden zu haben, wurden die Depolarisation und die Drehung durch ein Feld von 11 Gauß auf zwei Platten unmittelbar hintereinander aufgenommen. Die Auswertung ergab für τ die beiden Werte: $2{,}68 \cdot 10^{-8}$ und $2{,}58 \cdot 10^{-8}$ sec.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin in den Jahren 1930 bis 1932 ausgeführt. Ich möchte es nicht versäumen, Herrn Privatdozent Dr. Orthmann, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, für sein ständiges förderndes Interesse und seinen Rat zu danken. Auch Herrn Prof. P. Pringsheim danke ich für häufige wertvolle Ratschläge. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften bin ich zu Dank verpflichtet für einen Herrn Dr. Orthmann überlassenen Spektrographen und weitere Geldmittel zur Herstellung der Quarzgefäße. Der Linde-Gesellschaft danke ich für die freundlichst zur Verfügung gestellten Edelgase.

Zur Theorie der Alkalimetalle.

Von **Paul Gombás** in Budapest.

(Eingegangen am 24. Mai 1935.)

In einer früheren Arbeit zeigte der Verfasser, daß man mit Hilfe eines vereinfachten Metallmodells die Bindung der Alkalimetalle erklären und die wichtigsten Konstanten dieser Metalle berechnen kann. Die Methode wurde auf Kalium angewandt. Es soll hier gezeigt werden, daß man durch eine neue Berechnung der Coulombschen Wechselwirkungsenergie zwischen dem positiven Ionengitter und dem negativen Elektronengas und durch einige weitere Betrachtungen bessere Resultate erzielen kann. Und zwar erhält man für Kalium für die Gitterkonstante, Gitterenergie und Kompressibilität folgende Werte: $\delta_0 = 5{,}43$ Å, $U = 112{,}4$ kcal/Mol, $k = 2{,}6 \cdot 10^{-11}$ cm²/dyn gegenüber den experimentellen Resultaten von: $\delta = 5{,}15$ Å, $U = 126{,}2$ kcal/Mol, $k = 2{,}0 \cdot 10^{-11}$ cm²/dyn.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) gab der Verfasser ein vereinfachtes Metallmodell an, mit dessen Hilfe man die Bindung der Alkalimetalle verstehen kann. Mit Hilfe der dort gegebenen Methode wurden die wichtigsten Konstanten des Kaliums bestimmt. Wir wollen hier zeigen, daß man durch eine neue Berechnung der von Herzfeld angegebenen Coulombschen Wechselwirkungsenergie eines raumzentrierten positiven Ionengitters mit dem gleichmäßig verteilten Elektronengas und durch einige weitere Überlegungen und sinngemäße Abänderungen zu besseren Resultaten gelangt. In jener Arbeit wurde angenommen, daß die Metallelektronen ein gleichmäßig verteiltes Elektronengas bilden. Für die Elektronenverteilung der Ionen gebrauchten wir die von Lenz und Jensen gegebene approximative Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung. Für die Gitterenergie U des Alkalimetalls erhielten wir in l. c. I folgenden Ausdruck:

$$U = U_C + U_F + U_A + W_S + V,$$

wo U_C die Coulombsche Wechselwirkungsenergie des positiven Ionengitters mit dem gleichmäßig verteilten Metallelektronengas, U_F die Nullpunktsenergie und U_A die Austauschenergie des Metallelektronengases bedeuten.

W_S ist die zusätzliche Energie, welche dem Umstand Rechnung trägt, daß die Ionen keine punktförmigen Ladungen sind, sondern räumlich ausgedehnte Elektronenwolken besitzen. W_S setzt sich aus drei Teilen zusammen:

$$W_S = W_E + W_F + W_A.$$

[1]) P. Gombás, ZS. f. Phys. **94**, 473, 1935. Im folgenden als l. c. I zitiert.

W_E bedeutet die zusätzliche elektrostatische Energie, welche daraus resultiert, daß das Elektronengas im Innern des Ions unter der Wirkung einer höheren effektiven Kernladung steht, W_F ist die Änderung der kinetischen Nullpunktsenergie der Elektronengase, welche daraus entsteht, daß das Metallelektronengas in das Innere der Ionen, also in die Elektronenwolken der Atomrümpfe eindringt, W_A ist die entsprechende Änderung der Austauschenergie.

V bedeutet die Wechselwirkungsenergie der Ionen. Alle Energieanteile beziehen sich auf ein Ion.

Die Methode wurde in l. c. I im allgemeinen entwickelt und auf das Kalium angewandt. Es ergaben sich für die Gitterkonstante, Gitterenergie und Kompressibilität folgende Resultate: $\delta_0 = 4{,}5_2$ Å, $U = 120{,}5$ kcal/Mol, $k = 1{,}1 \cdot 10^{-11}$ cm²/dyn gegenüber den experimentell bestimmten Werten von $\delta = 5{,}15$ Å, $U = 126{,}2$ kcal/Mol, $k = 2{,}0 \cdot 10^{-11}$ cm² pro dyn. Es zeigt sich nun, daß man durch eine neue Berechnung von U_C und durch einige weitere Betrachtungen bessere Resultate erhält. In l. c. I benutzten wir für U_C den von Herzfeld[1]) berechneten Wert $-1{,}423\,\varepsilon^2/\delta$, welcher jedoch zu klein ist. Mit Hilfe des Appell-Madelungschen Verfahrens[2]) erhält man für U_C im Falle eines raumzentrierten Gitters

$$U_C = -\frac{1{,}8196\,\varepsilon^2}{\delta},$$

wo δ die Kante des zwei Ionen enthaltenden Elementarwürfels, ε die Elementarladung bedeutet.

Mit diesem Wert von U_C würden wir also eine um ~ 29 kcal/Mol tiefere Gitterenergie erhalten als in l. c. I. Dazu kommt noch eine zusätzliche Energie, welche ebenfalls negativ ist. Diese ist die von Wigner und Seitz berechnete Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen mit antiparallelem Spin[3]). Wir bezeichnen diese Energie im folgenden mit U_K. In den Gebieten $\delta > 4\,a_H$ kann man diese Energie nach Wigner in guter Näherung durch folgende Formel darstellen:

$$U_K = -\frac{0{,}292}{5{,}1 + 0{,}49\,\delta}\,\frac{\varepsilon^2}{a_H}.$$

Mit dem neuen Wert von U_C und mit Hinzunahme von U_K würden wir nun für Kalium folgende weniger befriedigende Resultate erhalten:

$$\delta_0 = 4{,}2\text{ Å},\quad U = 170\text{ kcal/Mol}.$$

---

[1]) K. F. Herzfeld, Geiger-Scheels Handb. d. Phys. XXIV/2, 2. Aufl., S. 252. — [2]) Siehe z. B. E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. **46**, 509, 1934. — [3]) E. Wigner u. F. Seitz, ebenda, S. 509; E. Wigner, ebenda, S. 1002.

Daß wir auf diese Weise eine zu große Gitterenergie und eine zu kleine Gitterkonstante erhalten, hat seinen Grund im folgenden. Bei der Berechnung von U wurde die Änderung der Austauschenergie der Elektronengase, W_A, in Betracht gezogen, welche dadurch entsteht, daß das Metallelektronengas in die Elektronenwolken der Ionen eindringt. W_A gibt also die Energie, welche von der Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Atomrümpfen resultiert. Diese ergibt sich aber mit Hilfe des zugrunde gelegten statistischen Modells als viel zu groß. Dies kommt daher, daß die vom Kern weit entfernten Gebiete der Elektronenwolken der Ionen zu W_A noch einen ziemlich großen Beitrag geben. Dieselbe Schwierigkeit entsteht auch dann, wenn man die Änderung der Austauschenergie zweier edelgasförmiger Atome oder Ionen berechnet, die Änderung der Austauschenergie gibt auch in diesem Falle einen zu großen Energiebeitrag. Die Ursache dürfte in dem folgenden liegen. Wenn man die Änderung der Austauschenergie in Betracht zieht, so hat man konsequenterweise die Elektronenverteilung den Betrachtungen zugrunde zu legen, welche dem mit dem Austausch korrigierten Thomas-Fermischen Atom oder Ion zukommt. Diese Elektronenverteilung reicht nicht ins Unendliche, sondern bricht bei einem endlichen Radius ab[1]). Dadurch fallen eben die äußeren Gebiete, welche zu W_A noch einen ziemlich großen Beitrag liefern, weg. Wenn man also für die Ionen die bis ins Unendliche reichende statistische Elektronenverteilung benutzt, was wir in l. c. I getan haben, wird man für W_A einen zu großen Wert erhalten.

Wir gelangen also zu dem Schluß, daß man W_A mit Hilfe des zugrunde gelegten Ionenmodells nicht berechnen kann, und man bei der Berechnung dieser Größe auf weitere Betrachtungen angewiesen ist, auf welche wir bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen möchten. Zunächst wollen wir W_A ganz vernachlässigen, da diese Energie im Verhältnis zur gesamten Gitterenergie nur eine kleine Korrektion bedeuten kann.

Für die Ionen gebrauchen wir auch hier die bis ins Unendliche auslaufende statistische Verteilung, welche wir in l. c. I benutzten, die jetzt, da wir W_A aus unseren Betrachtungen ausschließen, gerechtfertigt ist.

Für die gesamte Gitterenergie ergibt sich nun

$$U = U_C + U_F + U_A + U_K + \overline{W}_S + V,$$

wo

$$\overline{W}_S = W_E + W_F$$

ist.

[1]) H. Jensen, ZS. f. Phys. **89**, 713, 1934.

Tabelle 1.

δ	$9{,}0\,a_H$	$9{,}5\,a_H$	$10{,}0\,a_H$	$10{,}5\,a_H$	$11{,}0\,a_H$
U_C	− 0,2022	− 0,1915	− 0,1820	− 0,1733	− 0,1654
U_F	+ 0,0562	+ 0,0505	+ 0,0455	+ 0,0413	+ 0,0376
U_A	− 0,1034	− 0,0980	− 0,0931	− 0,0886	− 0,0846
U_K	− 0,0307	− 0,0299	− 0,0292	− 0,0284	− 0,0278
$\overline{W}_S$	+ 0,1033	+ 0,0907	+ 0,0792	+ 0,0693	+ 0,0612
U	− 0,1768	− 0,1782	− 0,1796	− 0,1797	− 0,1790

Die numerischen Resultate für Kalium sind in Tabelle 1 in ε^2/a_H-Einheiten angegeben. V können wir in unserem Falle vernachlässigen, da diese Energie in der Nähe des Minimums (welches jetzt bei einem merklich größeren δ liegt als in l. c. I) nur mehr sehr klein ist, da sich die Wechselwirkung der Ionen in dieser Entfernung kaum mehr bemerkbar macht.

Aus der Tabelle ist zu sehen, daß das Minimum von U zwischen $10{,}0\,a_H$ und $10{,}5\,a_H$ liegt. Eine genauere Berechnung gibt für die Gitterkonstante $\delta_0 = 10{,}2\,a_H$, umgerechnet in Å-Einheiten erhält man

$$\underline{\delta_0 = 5{,}43\text{ Å}}$$

gegenüber dem auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur extrapolierten experimentellen Wert von

$$\delta = 5{,}15\text{ Å}.$$

Die berechnete Gitterkonstante ist nur um 5,4 % größer als die experimentell bestimmte.

Für das Minimum von U erhält man $-0{,}1798\,\varepsilon^2/a_H$ oder umgerechnet in kalorische Einheiten

$$\underline{U = 112{,}4\text{ kcal/Mol.}}$$

Die Gitterenergie ist die Summe der Ionisierungsspannung J der freien Atome und der Sublimationswärme S des Metalls. Für Kalium sind die experimentellen Werte für J und S folgende:

$$J = 99{,}7\text{ kcal/Mol.}$$
$$S = 26{,}5\text{ kcal/Mol.}$$

mit Hilfe derer man für U erhält:

$$U = J + S = 126{,}2\text{ kcal/Mol.}$$

Die berechnete Gitterenergie ist im Verhältnis zu dieser um 12,8 % kleiner.

Bei der Sublimationswärme ist natürlich der relative Fehler viel größer, da sich diese als die Differenz zweier Größen ergibt, welche S um einige Vielfache überwiegen. Mit Hilfe der Beziehung $U = J + S$ erhält man

$$S = 12{,}7 \text{ kcal/Mol.}$$

Dieser Wert ist um mehr als die Hälfte zu klein.

Es wurde noch die Kompressibilität des Kaliums bestimmt, für welche wir mit den obigen Abänderungen folgenden Wert erhalten:

$$k = 2{,}6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn.}$$

Der auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur extrapolierte experimentelle Wert der Kompressibilität ist

$$k = 2{,}0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn.}$$

Wir erhielten hier eine wesentlich größere Kompressibilität als in l. c. I, was natürlich eine Folge dessen ist, daß jetzt das Minimum von U bei einem merklich größeren δ liegt als in der ersten Arbeit.

Wir sehen also, daß wir für die Gitterkonstante und Kompressibilität wesentlich bessere Resultate erhalten als in l. c. I. Für die Gitterenergie bzw. Sublimationswärme erhielten wir etwas schlechtere Werte als in der ersten Arbeit, was jedoch nur eine Folge dessen ist, daß wir die Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Atomrümpfen gänzlich vernachlässigten, so daß man es als befriedigend betrachten muß, daß wir für U und S zu kleine Resultate bekamen. Bei Berücksichtigung dieser Wechselwirkung werden sich für U und S bessere Resultate ergeben, und da es sich bei dieser Energie um eine zusätzliche Anziehung handelt, werden durch dieselbe auch die Gitterkonstante und Kompressibilität im richtigen Sinne beeinflußt, nämlich beide verkleinert. Der Unterschied zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Konstanten ist also hauptsächlich der Vernachlässigung der Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Atomrümpfen zuzuschreiben.

Herrn Prof. Dr. E. Wigner danke ich für wertvolle Diskussionen. Herrn Prof. Dr. R. Ortvay bin ich für die Förderung meiner Arbeit zu Dank verpflichtet.

Budapest, Institut für theoretische Physik der Universität, Mai 1935.

Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung.

VIII. Inversionslinie des Joule-Thomson-Effektes bei Helium.

Von **Witold Jacyna** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. April 1935.)

Es wird auf Grund der gemäß der Gleichung

$$e^{-\eta} + \left(1 - \frac{\psi}{11\,\psi_0}\right)\psi\left(\frac{\partial\eta}{\partial t}\right)_p - 1 = 0$$

berechneten μ_J-Inversionslinie gefunden, daß 1. oberhalb des Druckes von etwa 50 Atm. keine Umkehrpunkte (erster Ordnung) des JTE bei Helium auftreten können, 2. im eigentlichen Gaszustand der JTE entweder *negativ* oder *Null* ist, 3. der *positive* JTE stellt eine *Sonderheit* des Gaszustandes dar, welche nur infolge der wirklich erreichbaren *mäßigen* Temperaturgrenzen zustande kommt. — Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt und mit der klassischen Amagat-Berthelotschen Theorie graphisch verglichen.

1. Die *vereinfachte* thermodynamische Zustandsgleichung[1]) erlaubt uns, die Umkehrpunkte bzw. die Inversionslinie nur für den Joule-Effekt μ_U bei Helium zu berechnen (l. c.), weil die oben erwähnte Erscheinung teilweise auch im *Anwendungsgebiet* der vereinfachten Zustandsgleichung, d. h. im Intervall von 0 bis 100 Atm. und von — 150 bis 500° C bei Helium stattfindet.

Demgegenüber erscheint der Joule-Thomson-Effekt

$$\mu_J = \frac{A}{C_p}\left\{\psi\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p - v\right\}$$

in dem betrachteten Gebiet von Zuständen stets *negativ*. Dies weist darauf hin, daß die Linie mit $\mu_J = 0$, wo der Joule-Thomson-Effekt (JTE) das Vorzeichen ändert[2]), unterhalb des Anwendungsgebietes der vereinfachten Zustandsgleichung liegt. Es sind nun aber mit Hilfe der *nicht* vereinfachten Form

$$vp = R\psi + pf(t, p) \qquad (1)$$

die sämtlichen Umkehrpunkte der JTE im Temperaturbereich von 2,5 bis 800° K bzw. die ganze Inversionslinie des JTE berechnet.

---

[1]) W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, Bull. Int. d. l'Acad. Pol. (A) 1934, 379; besonders die vorstehenden Mitteilungen (von I bis VII) in der ZS. f. Phys. **91**, 349; **92**, 204, 661, 1934; **93**, 338; **95**, 246, 253, 409, 1935. — [2]) K. Olszewski, Phil. Mag. **3**, 535, 1902; Ann. d. Phys. **7**, 818, 1902 u. a.

Man erhält nämlich aus (1) unter der Bedingung, daß

$$\mu_J = 0 \tag{2}$$

ist, die folgende Gleichung der Inversionslinie des JTE mit der explizite eintretenden Volumenabweichung $f(t, p)$

$$\psi \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_p - f = 0. \tag{3}$$

Berücksichtigt man nun die konkrete Form der Volumenabweichung f für Helium

$$f(t, p) = a(10\,\psi_0 - t)(1 - e^{\eta}), \quad \eta = b\,B_t\,B_p\,B_k \tag{4}$$

mit der *Temperaturfunktion*

$$B_t = \psi - 32 + \frac{1500}{\psi - 0{,}17}, \tag{5}$$

der *Druckfunktion*

$$B_p = B_p' B_p'' = \frac{p^x - p_q^x}{p_k^x} e^{-\frac{p_\pi}{p}} \tag{6}$$

und der *kritischen* Funktion

$$B_k = 1 + y\frac{p^x - p_q^x}{p_k^x} - x'\left[\left(\frac{p_k}{p} - 1\right)^2 + \left(\frac{\psi_k}{\psi} - 1\right)^2\right]^{\frac{p_\pi}{p}}, \tag{7}$$

wo

$$p_q^x = n\,\psi\,e^{-m\psi}, \quad p_\pi = x^4\,p_q, \quad y = \frac{\psi}{\psi_k}\,e^{-\frac{\psi}{\psi_k}}$$

ist und die Konstanten

$$x = \frac{1}{4}, \quad x' = \frac{1}{3{,}6}, \quad n = 5{,}42, \quad m = 0{,}0839, \quad a = 0{,}0_5 1085, \quad b = -0{,}0230$$

mit $R = 211{,}82$ und $\psi_0 = 273{,}22$ sind[1]), so erhalten wir die Gleichung der Inversionslinie zunächst in der Form

$$e^{-\eta} + \left(1 - \frac{\psi}{11\,\psi_0}\right)\psi\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_p - 1 = 0, \tag{8}$$

wo wegen (4) und (6)

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_p = b\left\{B_p' B_p'' B_k \frac{\mathrm{d}B_t}{\mathrm{d}t} + B_t B_p'' B_k \left(\frac{\partial B_p'}{\partial t}\right)_p + B_t B_p' B_k \left(\frac{\partial B_p''}{\partial t}\right)_p + B_t B_p' B_p'' \left(\frac{\partial B_k}{\partial t}\right)_p\right\} \tag{9}$$

oder mit Weglassung der einfachen Umformungen und Vereinfachungen

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_p = b\,B_p''\left\{B_p' B_k \left(1 - \frac{1500}{\psi(\psi - 0{,}34)}\right) - B_t\left(\frac{1}{\psi} - m\right)\left[\frac{p_q^x}{p_k^x} B_k + x^3 \frac{p_q}{p} B_p' B_k - y\,B_p'\left(B_p' - \frac{p_q^x}{p_k^x}\right)\right] - m\,y\,B_t B_p'^3\right\} \tag{10}$$

[1]) Vgl. die Mitteilungen V, VI und VII, l. c.

ist, und danach statt (8) mit Rücksicht auf (10)

$$e^{-\eta} + b\left(1 - \frac{\psi}{11\,\psi_0}\right) B_t B_p'' \left\{ \frac{B_p' B_k}{B_t}\left(\psi - \frac{1500}{\psi - 0{,}84}\right) - (1 - m\,\psi)\left[\frac{p_q^x}{p_k^x} B_k + x^3 \frac{p_q}{p} B_p' B_k - y\, B_p'\left(B_p' - \frac{p_q^x}{p_k^x}\right)\right] - m\,\psi\, y\, B_p'^2 \right\} - 1 = 0, \tag{11}$$

wo

$$B_p' = \frac{p^x - p_q^x}{p_k^x}$$

und

$$B_p'' = e^{-\frac{p_\pi}{p}}$$

bezeichnen. Es ist bei der dazugehörigen Umformung das Glied mit der Ableitenden

$$\left(\frac{\partial B_k'}{\partial t}\right)_p = -\frac{2\,x^4\left(\frac{\psi_k}{\psi} - 1\right)\psi_k}{\psi^2\left[\left(\frac{p_k}{p} - 1\right)^2 + \left(\frac{\psi_k}{\psi} - 1\right)^2\right]^{1 - x^4}}$$

ausgeschaltet, weil es in dem betrachteten Bereich die Rolle einer *Eliminante*[1]) spielt.

2. Es ist bei den Rechnungsoperationen entbehrlich, die sämtlichen Glieder der Zustandsgleichung stets beizubehalten, weil einige dieser Glieder in verschiedenen Zustandsgebieten als Eliminanten betrachtet werden können. Somit ist z. B. bei hinreichend hohen Drucken

$$B_p'' \simeq 1$$

und

$$\frac{x^3\, p_q}{p} \simeq 0;$$

also ist dabei

$$e^{-\eta} + b\left(1 - \frac{\psi}{11\,\psi_0}\right) B_t \left\{ \frac{B_p' B_k}{B_t}\left(\psi - \frac{1500}{\psi - 0{,}84}\right) - (1 - m\,\psi)\left[\frac{p_q^x}{p_k^x} B_k - y\, B_p'\left(B_p' - \frac{p_q^x}{p_k^x}\right)\right] - m\,\psi\, y\, B_p'^2 \right\} - 1 = 0. \tag{12}$$

[1]) Vgl. z. B. W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, ZS. f. Phys. **94**, 225, 1935, Fußnote 1. Es ist auch $(\psi - \psi_\pi)^2 \simeq \psi(\psi - 2\,\psi_\pi)$ angenommen, weil ψ_π^2 wegen $\psi \gg \psi_\pi$ bei nicht zu niedrigen Temperaturen vernachlässigt werden kann.

Ferner ist für hinreichend hohe Temperaturen

$$y \simeq 0$$

und

$$\psi - 0{,}34 \simeq \psi,$$

somit

$$e^{-\eta} + b\left(1 - \frac{\psi}{11\,\psi_0}\right) B_t B_k \left\{\frac{B'_p}{B_t}\left(\psi - \frac{1500}{\psi}\right)\right.$$

$$\left. - (1 - m\,\psi)\left(\frac{p_q^x}{p_k^x} + x^3 \frac{p_q}{p} B'_p\right)\right\} - 1 = 0. \tag{13}$$

Endlich erhält man für die Temperatur $\psi = 11{,}92^0$ K, wobei die Basislinie ein Maximum hat, d. h. für $1 - m\,\psi = 0$ speziell

$$e^{-\eta} + b\left(1 - \frac{\psi}{11\,\psi_0}\right) B_t B'_p \left[\frac{B_k}{B_t}\left(\psi - \frac{1500}{\psi - 0{,}34}\right) - m\,y\,B'_p\right] - 1 = 0, \tag{14}$$

wobei wegen $B''_p \simeq 1$

$$\eta \simeq b\,B_t B'_p B_k \tag{15}$$

ist.

3. Es ist ersichtlich, daß die sämtlichen Punkte der ψ-Achse ($p = 0$), wegen der Eigenschaft der Funktion B''_p der Gleichung (11) genügen.

Setzt man aber $B'_p = 0$, so erhält man aus (11)

$$b\left(1 - \frac{\psi}{11\,\psi_0}\right) B_t (1 - m\,\psi) \frac{p_q^x}{p_k^x} B_k = 0, \tag{16}$$

was, bei nicht zu hohen Temperaturen, nur unter der Bedingung

$$1 - m\,\psi \tag{17}$$

auftreten kann. Also schneiden sich die Inversionslinie und die Basislinie $B'_p = 0$ in dem Punkte des p_q-Maximums (Fig. 1). Auch bei $p_q \to 0$ ist die Bedingung (16) annähernd erfüllt, d. h. bei hinreichender Temperaturerhöhung nähert sich die Inversionslinie der Basislinie in einer solchen Weise, daß außerhalb der durch Versuche bestimmbaren Anwendungsgrenzen der Zustandsgleichung, nämlich bei der Temperatur

$$\psi = 11\,\psi_0 \simeq 3000^0 \text{ K}, \tag{18}$$

noch ein Schnittpunkt der beiden Linien auftritt. Es ist aber von vornherein — auch trotz der so weitgehenden Extrapolation — nicht ausseschlossen, daß die Temperatur, etwa 3000^0 K, die oben erwähnte Eigengchaft des stark verdünnten Heliums wirklich bedingt, weil der dazugehörige Zustand bei einer solchen Verdünnung stattfindet, wo die thermodynamische Zustandsgleichung unabhängig von der Temperatur eine fast strenge

Gültigkeit hat. In der Fig. 1 sind die annähernd berechneten Inversions-, Boyle- und Basislinien mit den klassischen Amagat-Berthelotschen Parabeln zusammen dargestellt. Die Tabelle 1 enthält die den Inversionstemperaturen des JTE ψ_i entsprechenden gemäß der neuen Theorie etwas strenger berechneten [1]) Inversionsdrucke p_i.

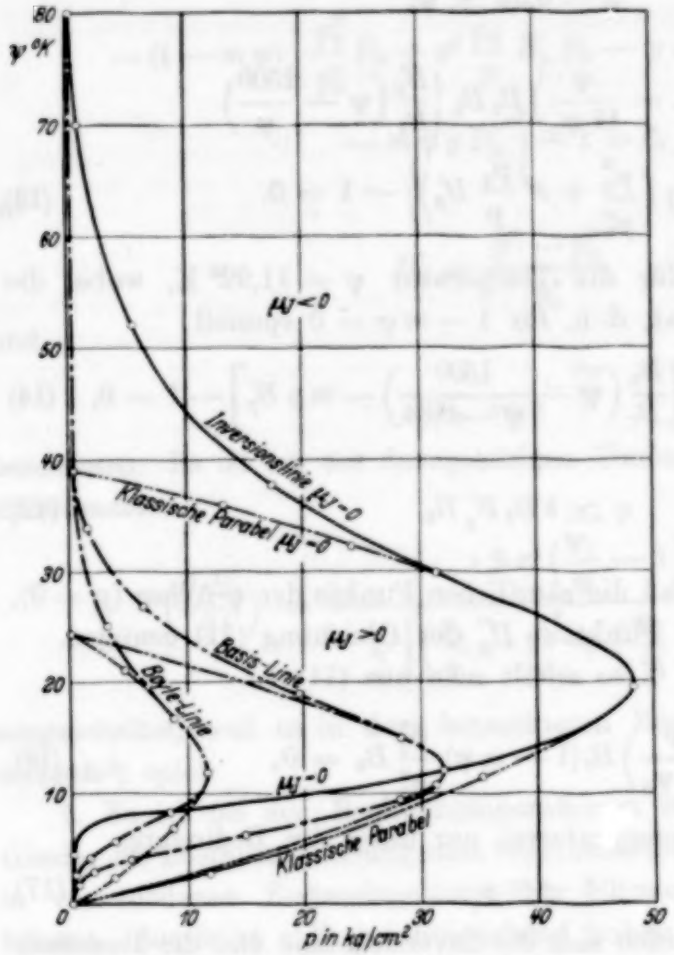


Fig. 1. Inversionslinie des Joule-Thomson-Effektes μ_J bei Helium gemäß der Amagat-Berthelotschen und der neuen Theorie (annähernd). Strengere p_i-Werte sind in der Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

Die Umkehrpunkte (erster Ordnung) des Joule-Thomson-Effektes bei Helium auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung.

[Berechnet gemäß der Gleichungen (11), (12) und (13).]

ψ_i^0 K	$10^{-4}\ p_i$ kg/m²
0,17	0
2,70	0,42
4,34	1,8
6,00	5,5
8,00	12,3
11,92	32,0
14,44	42,0
17.18	48,0
20,59	49,0
23,35	44,0
30,00	30,75
37,31	18,0
48,21	7,38
71,71	0,65
89,90	0,0645

4. Man kann auch bemerken, daß die außerhalb der Inversionslinie gemäß der Formel

$$c_p \mu_J = -11 A a \psi_0 \left\{1 - \left[1 - \left(1 - \frac{\psi}{11\,\psi_0}\right)\psi\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_p\right] e^{\eta}\right\} \qquad (19)$$

berechneten Werte des JTE mit den früheren, auf Grund der vereinfachten Zustandsgleichung für hinreichend hohe Temperaturen und Drucke be-

[1]) Diese Rechnung zeigt, daß unterhalb der kritischen Temperatur die Inversions- und Boyle-Linie fast übereinstimmen und bei $\psi = \psi_\pi$ und $p = 0$ einen gemeinsamen Punkt haben.

rechneten μ_J-Werten (.. c.) völlig übereinstimmen. Die bedeutenden Abweichungen treten aber bei niedrigen Temperaturen und Drucken auf, d. h. im Gebiet, wo sich die neuen dominierenden Wirkungen bzw. die Erscheinung des neuen durch die Funktionen

$$p_q, \quad B_p'', \quad \frac{dB_t}{dt}, \quad \left(\frac{\partial B_k}{\partial t}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial B_k}{\partial p}\right)_t \text{ usw.}$$

ausgedrückten *Dominanten* zu erkennen geben. Auch ist es mit Hilfe der vorliegenden Berechnungsresultate vollkommen erklärt, warum bei dem Versuch von Roebuck und Osterberg bei Helium sogar bei -190^0 C der Joule-Thomson-Effekt stets negativ ausfällt: um den der Temperatur -190^0 C entsprechenden Inversionsbedingungen zu genügen, ist ein Druck von $p < 0{,}5$ Atm. nötig. Bei höheren Drucken werden noch niedrigere Inversionstemperaturen verlangt. Es tritt z. B. die Umkehrung des JTE für 2,5 Atm. bei -213^0 C, für 5 Atm. bei -221^0 C, für 10 Atm. bei etwa -230^0 C usw. ein, was unmittelbar dem Diagramm (Fig. 1) entnommen werden kann. Allerdings *ist keine Umkehrung des JTE oberhalb des Druckes von etwa 50 Atm. bei Helium möglich.* Schließlich liegt auch der Gedanke sehr nahe, daß für den eigentlichen Gaszustand, d. h. für hinreichend hohe reduzierte Temperaturen der Joule-Thomson-Effekt stets entweder negativ oder Null sein muß. Daß der für die meisten Gase gewöhnlich beobachtete μ_J-Effekt positiv erscheint, ist durch die nur mäßigen technisch erreichbaren Temperaturgrenzen erklärbar.

Leningrad, April 1935.

Druckfehlerberichtigung

zu der Arbeit: Bemerkungen zur Ableitung des Snelliusschen Brechungsgesetzes[1]). Von **A. Erdélyi.**

S. 122: Die zweite Gleichung auf dieser Seite lautet richtig:

$$-\sum_{\nu=1}^{n} k_\nu^2 \int\limits_{(\mathfrak{G}_\nu)} |U|^2 \,\mathrm{d}F + \sum_{\nu=1}^{n} \int\limits_{(\mathfrak{G}_\nu)} |\operatorname{grad} U|^2 \,\mathrm{d}F = 0,$$

die dritte Gleichung:

$$\int\limits_{(\mathfrak{G}_\nu)} |U|^2 \,\mathrm{d}F \cdot \Im \mathfrak{m}\, k_\nu^2 = 0.$$

S. 130, Zeile 14 von oben lies u_τ statt u_ϱ.

---

[1]) ZS. f. Phys. **95**, 115—132, 1935.

Absorptions- und Fluoreszenzuntersuchungen an dampfförmigen Cadmium- und Zinkhalogeniden.

Von **E. Oeser** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1935.)

Es wurden die Absorptionsspektren von CdJ_2, $CdBr_2$, $CdCl_2$, ZnJ_2, $ZnBr_2$ und $ZnCl_2$ bis 1500 Å untersucht. Bei CdJ_2 wurden fünf Absorptionsmaxima gefunden, bei ZnJ_2 drei und bei $CdBr_2$ zwei Maxima. Die anderen drei Salze zeigten nur kontinuierliche Absorption, die sich bei zunehmender Temperatur nach langen Wellen verschob. — Die Absorptionsbanden, die Walter und Barratt dem CdJ und dem CdBr zuschrieben, gehören den entsprechenden Thallohalogeniden an, wie ein Vergleich der Wellenlängen zeigte; die übrigen Banden, die Walter und Barratt bei den Cadmium- und Zinkhalogeniden fanden, wurden ebenfalls beobachtet. Über ihre Herkunft kann nichts Sicheres ausgesagt werden, doch wird es wahrscheinlich gemacht, daß die zwei Bandengruppen, die beim $CdCl_2$ gefunden wurden, wirklich dem CdCl angehören. — Fluoreszenzversuche an den beiden Jodiden (MeJ_2) zeigten, daß das langwelligste Kontinuum einem Zerfall in MeJ + J′ (J′ = metastabiles Jod) entspricht. Die nächsten Absorptionsmaxima ergeben einen Zerfall in MeJ′ + J (MeJ′ = angeregtes Halogenidmolekül). Das MeJ′ emittiert dann ein Bandensystem, das für jedes Maximum verschieden ist. Beim $CdBr_2$ lag der Fall wie bei den Jodiden, doch fehlte hier das erste Maximum, das einem Zerfall in CdBr + Br′ entsprechen würde; statt dessen war das langwelligste Kontinuum so stark nach langen Wellen verbreitert, daß man diese Verbreiterung einem solchen Prozeß zuordnen könnte. Die drei übrigen Salze gaben keine Fluoreszenz. Bei Einstrahlung von Licht in die beiden Absorptionsmaxima des CdJ_2 unter 1850 Å ergaben sich keine neuen Fluoreszenzbanden. — Da bei keinem der untersuchten Salze ein Zerfall der Moleküle durch Lichtabsorption in unangeregte Teile festzustellen war, wurden die Halogenverbindungen als Atommoleküle aufgefaßt. Unter dieser Voraussetzung wurden die Ergebnisse gedeutet. Am Schluß werden die Ergebnisse der Absorptionsuntersuchungen an Dämpfen und Kristallen für die Cadmium- und Zinkhalogenide zusammengestellt und besprochen.

Untersuchungen über Absorptions- und Emissionsspektren haben bei zweiatomigen Molekülen eine Fülle von Aufklärungen gebracht, und zwar nicht nur über die Struktur der Spektren selbst, sondern auch über Bindungsart und Bindungsfestigkeit der betreffenden Moleküle. So haben diese Betrachtungen zur Unterscheidung von Atom- und Ionenmolekülen geführt. Unter Atommolekülen versteht man Moleküle, die bei adiabatischer Vergrößerung der Schwingungsenergie im Grundzustand in Atome zerfallen; bei einem Ionenmolekül erfolgt bei einem entsprechenden Prozeß ein Zerfall in Ionen. Bei mehratomigen Molekülen erstrebt man ähnliche Ziele und hat aus Analogiebetrachtungen manche Schlüsse ziehen können; jedoch sind die Verhältnisse im allgemeinen hier sehr kompliziert. Die Analyse und Deutung der Spektren steckt noch in den Anfängen, und die Ergebnisse

über Bindungsart und Bindungsfestigkeit sind mehr qualitativer Natur. Ein Fortschritt auf diesem Gebiete läßt sich erwarten, wenn man systematisch Spektren analog gebauter Verbindungen untersucht, indem man z. B. die salzartigen Verbindungen zweiwertiger Metalle mit den verschiedenen Halogenen studiert. Solche Untersuchungen ergeben auch Aufschlüsse über die Emissionsspektren des zweiatomigen Metallhalogenids, da durch Absorption von Licht entsprechender Spektralbereiche ein Zerfall des dreiatomigen Moleküls in ein Halogenatom und ein angeregtes zweiatomiges Metallhalid stattfindet. Da für die Quecksilberhalogenide schon derartige Untersuchungen[1]) vorliegen, schien es von Interesse, analoge Untersuchungen über Absorptionsspektren und Fluoreszenzspektren der Zink- und Cadmiumhalogenide durchzuführen. Die Kenntnis der Emissionsspektren dieser Salze bis 2200 Å mußte zudem das Aufsuchen der Fluoreszenz sehr erleichtern. Neben den Resultaten über die Spektren der genannten Halogenide ergeben sich gleichzeitig Kontrollen über die Richtigkeit der Zuordnung der Spektren bei den Quecksilberhalogeniden. Wegen der Höhe der Elektronenterme der zweiatomaren Verbindungen konnten Ergebnisse nur erwartet werden, wenn die Untersuchungen bis möglichst weit ins Schumann-Ultraviolett ausgedehnt wurden.

Apparatur.

Zur Untersuchung der Absorptionsspektren bis ungefähr 1500 Å wurde die von Schmidt-Ott[2]) beschriebene Apparatur benutzt. Ein Wasserstoffentladungsrohr mit Flußspatfenster diente als Lichtquelle. Das Salz befand sich in evakuierten Quarzgefäßen von 4 bis 6 cm Länge mit eingezogenen dünnwandigen Kugelfenstern. Auf das Eindestillieren des Salzes wurde stets große Sorgfalt verwendet; das Gefäß wurde vorher mit Wasser und Säure gereinigt und dann im Hochvakuum ausgeglüht. Nun erst wurde das Salz vorsichtig eindestilliert und im Hochvakuum abgeschmolzen. Das Quarzgefäß befand sich in einem evakuierten Porzellanofen, der mit der Lampe und dem Spektrographen luftdicht verbunden war. Beobachtet wurde mit einem kleinen Flußspatspektrographen[3]), dessen Dispersion bei 1850 Å 25 Å/mm betrug.

Zur Beobachtung der Banden, die Walter und Barratt[4]) den Cadmium- und Zinkhalogeniden zuschrieben, diente ein Quarzrohr mit zwei planen Fenstern von 16 cm Länge. Das Rohr befand sich in einem elektrischen

[1]) K. Wieland, Helv. Phys. Acta **2**, 46 und 77, 1929. Im folgenden mit Wieland Emission zitiert. — [2]) H. D. Schmidt-Ott, ZS. f. Phys. **69**, 724, 1931. — [3]) G. Cario u. H. D. Schmidt-Ott, ebenda **69**, 719, 1931. — [4]) J. M. Walter u. S. Barratt, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 201, 1929.

Ofen, der auf 750° C erwärmt werden konnte. Es wurde das Licht eines Kohlebogens durch das Quarzrohr geschickt und mit einer Quarzlinse auf den Quarzspektrographen (E 2) von Hilger abgebildet. Zur Ermittlung der Fluoreszenz bis 1850 Å wurde das Salz in ein Quarzgefäß mit Woodscher Lichtfalle und einem planen Quarzfenster für die Fluoreszenzstrahlung eindestilliert; in Richtung des einfallenden Lichtes war ein kleines Kugelfenster angebracht. Das Quarzgefäß befand sich in einem elektrischen Ofen mit seitlicher Öffnung für die Einstrahlung des Funkenlichtes. Angeregt wurde die Fluoreszenz mit einem kräftigen kondensierten Funken, der mit Preßluft gekühlt wurde. Auf eine Linse zur Abbildung des Funkens wurde verzichtet. Das Fluoreszenzlicht wurde dann mit einer Quarzlinse auf einen kleinen Quarzspektrographen geringer Dispersion mit der Lichtstärke 1 : 8 abgebildet.

Daneben wurde noch ein lichtstarker Glasspektrograph von Zeiss mit dem Öffnungsverhältnis 1 : 3,5 für die sichtbare Fluoreszenz benutzt. Für die Aufnahmen im Schumann-Gebiet wurden stets ölsensibilisierte Platten verwendet, für die Aufnahmen im roten Spektralbereich Agfa-Superpanplatten. Die Temperaturen wurden mit einem Chromnickel-Thermoelement von Heraeus gemessen. Aus der Temperatur kann man, wenn die Sättigungsdrucke bekannt sind, den Dampfdruck berechnen. Da aber z. B. von ZnJ_2 weder der Dampfdruck noch der Siedepunkt bekannt sind, von $CdBr_2$ nur einige unsichere Werte des Dampfdruckes und von den übrigen Salzen die Dampfdrucke nur in einem wesentlich höheren Temperaturgebiet als es hier gebraucht wird, gemessen worden sind, wurde darauf verzichtet, die Dampfdrucke zu extrapolieren[1]).

Für die Versuche zur Anregung der Fluoreszenz unter 1850 Å wurde die von Wieland[2]) angegebene Apparatur fast unverändert nachgebaut. Ein kräftiger Funke brannte in einer schwach strömenden Stickstoffatmosphäre[3]) und wurde mit einer Flußspatlinse auf das Fluoreszenzgefäß

[1]) Dampfdrucke und Schmelzpunkte siehe Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen Hw. I, S. 338, 365; Eg. I, S. 189, 196, 211; ferner Eg. IIb, S. 1296, 1301. Über $CdBr_2$ siehe Gerhard C. Schmidt u. Roland Walter, Ann. d. Phys. (4) **72**, 565, 1923 und über $ZnBr_2$ Manohar S. Desai, Bull. Acad. Agra and Oudh Allahabad **2**, 119, 1933 und **3**, 31, 1933. In der zweiten Arbeit von Desai wird eine berichtigte Dampfdruckformel angegeben, die aber sehr schlecht mit den vom Autor gemessenen Werten übereinstimmt. Benutzt man andere Meßpunkte für die Berechnung der Formel, so bekommt man erheblich andere Werte für die Konstanten, und diese Unsicherheit geht auch in die Bestimmung der Verdampfungswärme ein. — [2]) K. Wieland, ZS. f. Phys. **76**, 801, 1932; **77**, 157, 1932. Im folgenden zitiert unter Wieland Fl. — [3]) Für die Überlassung des sauerstofffreien Stickstoffs in Bomben bin ich der Firma Osram, Berlin zu großem Dank verpflichtet.

abgebildet. Dieses hatte zwei Kugelfenster in Richtung des einfallenden Lichtes. Das Fluoreszenzgefäß besaß ein planes Quarzfenster, aus dem das Fluoreszenzlicht auf eine Quarzlinse fiel, die das Licht auf den Quarzspektrographen abbildete. Das Gefäß mit dem Salz befand sich in einem elektrischen Ofen, auf dem die abbildende Quarzlinse aufgekittet war. Auch in dem Ofen befand sich Stickstoff. Die Durchlässigkeit des Stickstoffs und des Fluoreszenzgefäßes wurde mit dem kleinen Flußspatspektrographen geprüft. Außerdem wurde das Funktionieren der Apparatur durch eine Wiederholung der Wielandschen[1]) Versuche mit HgJ_2 bestätigt.

Ergebnisse.

1. Absorption. Bei der Untersuchung mit dem Flußspatspektrographen wurden mit Ausnahme des $CdCl_2$[2]) nur kontinuierliche Absorptionen gefunden. Der benutzte Spektrograph war wegen der geringen Dispersion

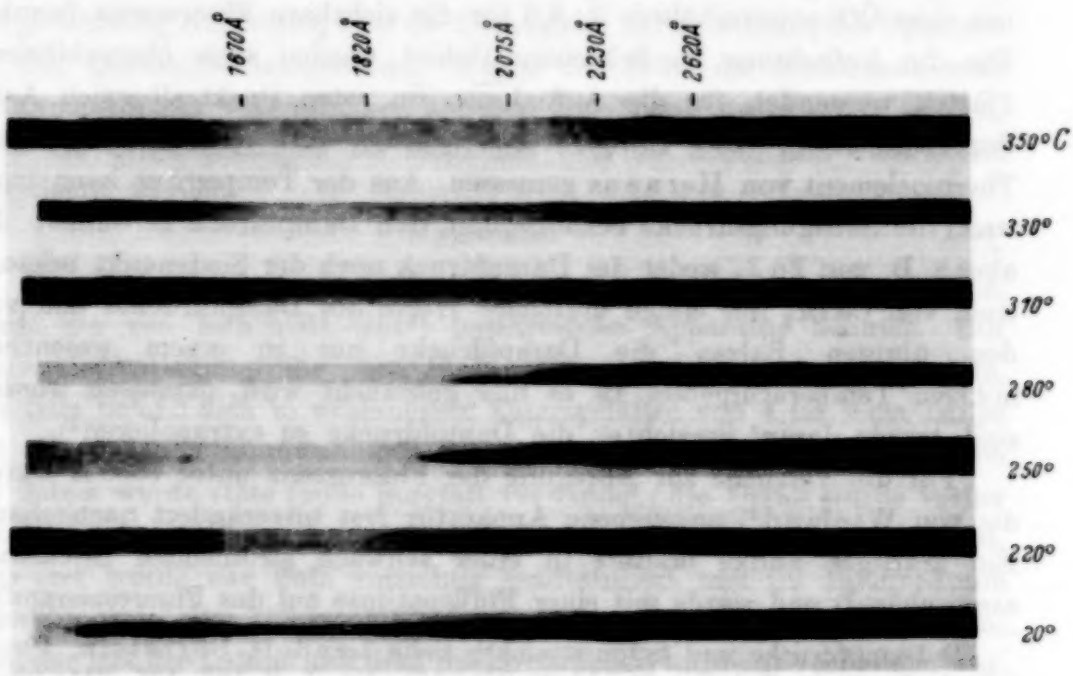


Fig. 1. Absorptionsspektrum des CdJ_2 bei wachsender Temperatur. Am linken Rand sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben, am oberen Rand die mittleren Wellenlängen der Absorptionsmaxima in Å. Vergrößerung 1,5fach.

nur bis ungefähr 2500 Å brauchbar. Die beiden *Jodide* zeigten mehrere Maxima der kontinuierlichen Absorption, die bei steigender Temperatur nacheinander erschienen. Bei 220° bis 250° C wurden die beiden kurzwelligsten Kontinua des CdJ_2 (siehe Fig. 1) bei 1640 bis 1700 Å und bei

[1]) K. Wieland, l. c. — [2]) E. Oeser, Phys. ZS. **35**, 215, 1934.

1770 bis 1870 Å sichtbar. Die drei weiteren Maxima[1]) bei 2070 bis 2080, 2220 bis 2240 und 2620 Å erscheinen dann bei höherer Temperatur. Zwischen den beiden kurzwelligsten Maxima liegt ein Durchlässigkeitsgebiet bei 1710 bis 1750 Å, das aber bei Temperaturen über 250° C verschwindet. Bei 400° C reicht die Absorption bis 3100 Å, doch verschiebt sich bei noch höheren Temperaturen die langwellige Grenze noch wesentlich[2]). Auf einigen Aufnahmen waren die Jodbanden bei 1738 bis 1763 Å[3]) zu sehen.

Beim ZnJ_2 (siehe Fig. 2) bildet sich zuerst bei 170° C ein Maximum der Absorption bei 1710 bis 1730 Å aus. Bei 190° C ist nur noch die Liniengruppe bei 1570 bis 1585 Å im Viellinienspektrum der Wasserstofflampe vorhanden, während die stärkere Gruppe bei 1600 bis 1615 Å schon absorbiert worden ist; gleichzeitig reicht die Absorption bis 1780 Å ins langwellige Spektralgebiet. Das nächste Maximum bei 1930 bis 1990 Å erscheint dann bei 200° C, ist aber bei 240° C schon verschwunden. Bei dieser Temperatur

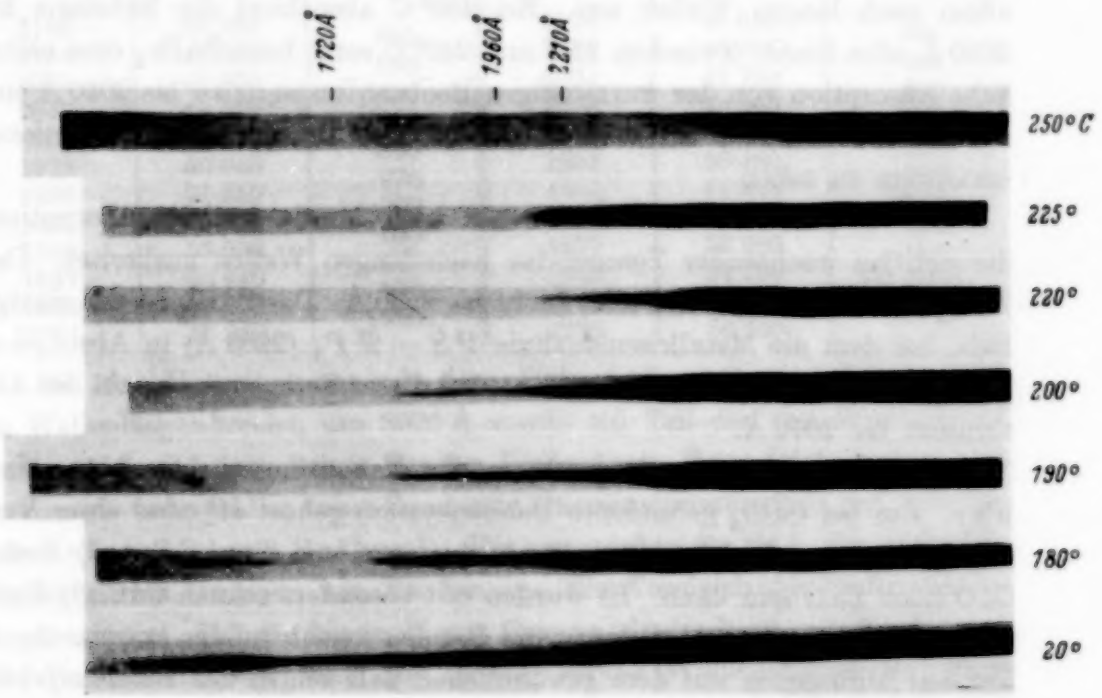


Fig. 2 Absorptionsspektrum des ZnJ_2 bei wachsender Temperatur. Bezeichnung wie bei Fig. 1. Vergrößerung 1,5fach.

überdecken sich bereits die Maxima. Man bekommt aber nach dem Durchlässigkeitsgebiet bei ungefähr 1800 bis 1900 Å keine vollständige Absorption

[1]) K. Butkow, ZS. f. Phys. **71**, 678, 1931. — [2]) E. J. Evans, Phil. Mag. **31**, 55, 1916. — [3]) H. Sponer u. William W. Watson, ZS. f. Phys. **56**, 184, 1929.

mehr. Der Absorptionskoeffizient ist also bei dem zweiten Maximum merklich schwächer als im dritten Maximum. Das erste und langwelligste Maximum entsteht bei 220° bis 250° C und liegt bei ungefähr 2140 bis 2280 Å. Es ist auf den Aufnahmen nur recht schwach zu sehen; Butkow[1]) fand das Maximum der Absorption bei 2380 Å. Zwischen dem langwelligsten und dem zweiten Maximum liegt ein Durchlässigkeitsgebiet bei 2050 bis 2100 Å.

Bei den beiden *Bromiden* war die Zahl der Absorptionsmaxima erheblich geringer. Bei 280° bis 300° C absorbiert das $CdBr_2$ von der kurzwelligen Beobachtungsgrenze (die bei dieser Temperatur wegen der Absorption der heißen Quarzfenster bei 1580 Å liegt) bis 1710 Å, ohne daß man ein Maximum finden kann. Bei 310° C erscheint dann ein Maximum bei 1960 bis 1990 Å. Bei 340° C liegt noch zwischen den beiden Maxima ein Durchlässigkeitsgebiet bei 1810 bis 1900 Å. Da bei dieser Temperatur die langwellige Absorption schon bis 2150 Å reicht, breitet sich das Kontinuum vor allem nach langen Wellen aus. Bei 480° C absorbiert die Substanz bis 2850 Å alles Licht. Zwischen 220° und 240° C setzt beim $ZnBr_2$ eine plötzliche Absorption von der kurzwelligen Beobachtungsgrenze bis 2050 Å ein. Aber auch bei 230° C ist in dem angegebenen Bereich kein Absorptionsmaximum zu sehen.

Die beiden *Chloride* besitzen nur eine kontinuierliche Absorption, die sich bei wachsender Temperatur nach langen Wellen ausbreitet. Das $ZnCl_2$ absorbiert bei 350° C alles Licht bis 2250 Å. Das $CdCl_2$ ist das einzige Salz, bei dem die Metallresonanzlinie $1^1S - 2^1P_1$ (2289 Å) in Absorption erscheint. Sie tritt von 450° C ab auf; bei dieser Temperatur reicht die Absorption bis 2070 Å.

Wir gehen nun zur Besprechung der diskontinuierlichen Absorption über. Ein bei $CdCl_2$ gefundenes Bandensystem gehört offenbar einer Verunreinigung an, die aber nach Beobachtungen von Sen-Gupta[2]) weder CdO noch ZnO sein kann. Es wurden mit besonders reinem $CdCl_2$[3]) Kontrollversuche gemacht, bei denen die Banden verschwunden waren. Auch auf den Aufnahmen mit dem gewöhnlichen Salz schien das Bandensystem in keinem Zusammenhang mit der nach langen Wellen sich ausbreitenden kontinuierlichen Absorption zu stehen: bei zunehmender Temperatur verschwinden die kurzwelligeren Glieder des Systems, doch tritt vollständige

[1]) K. Butkow, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **4**, 577, 1933. — [2]) P. K. Sen-Gupta, Bull. Acad. Agra and Oudh Allahabad **2**, 245, 1933. Sen-Gupta fand bei CdO und ZnO bis 2000 Å kein solches Bandensystem. — [3]) Für die Herstellung des $CdCl_2$ aus reinstem Cadmiummetall von Hilger (spectroscopically standardised) und reinster Salzsäure bin ich Herrn Dr. Krings sehr zu Dank verpflichtet.

Absorption vom Viellinienspektrum der Wasserstofflampe nach langen Wellen erst bei noch höherer Temperatur auf. Die Banden sind zwischen 130° und 350° C zu sehen. Irgendeine Struktur konnte nicht beobachtet werden. Die Breite der Banden beträgt 200 bis 220 cm^{-1}, ihr Frequenzabstand liegt zwischen 850 und 1000 cm^{-1}. Die Banden verbreitern sich vor allem im kurzwelligen Teil bei wachsender Temperatur erheblich (um 5 bis 7 Å) nach langen Wellen. Die gemessenen Wellenlängen der stärksten Banden bei 130° bis 150° C sind in Tabelle 1 angegeben. Wegen der Verwaschenheit der Banden sind die Werte nur bis auf etwa 1 Å sicher.

Tabelle 1. Wellenlängen des im $CdCl_2$ gefundenen Bandensystems (Verunreinigung).

Kurzwellige Kante			Langwellige Kante		
λ in Å	ν in cm^{-1}	$\Delta\nu$ in cm^{-1}	λ in Å	ν in cm^{-1}	$\Delta\nu$ in cm^{-1}
2163	46 230	850	2174	46 000	860
2124	47 080	880	2134	46 860	900
2085	47 960	890	2094	47 760	900
2047	48 850	980	2055	48 660	920
2007	49 830	850	2017	49 580	900
1973	50 680	970	1981	50 480	960
1936	51 650	900	1944	51 440	970
1903	52 550	980	1908	52 410	870
1868	53 530	910	1877	53 280	1010
1837	54 440	930	1842	54 290	930
1806	55 370	1000	1811	55 220	1020
1774	56 370		1778	56 240	

Bei der Untersuchung mit dem Hilgerschen Quarzspektrographen im Wellenlängenbereich um 3000 Å wurde ein Teil der von Walter und Barratt (l. c.) angegebenen Banden beobachtet. Beim CdJ_2 zeigten sich ebenso wie beim $CdBr_2$ keine Banden in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Evans (l. c.) und Butkow[1]). Hingegen geben für CdJ_2 die englischen Forscher zwei Gruppen von Banden an. Ein Vergleich der Wellenlängenangaben zeigt, daß die kurzwelligere Gruppe identisch ist mit Butkows[2]) TlJ-Banden in Absorption. Die zweite Gruppe ist die langwelligere Fortsetzung der ersten; doch sind bei Walter und Barratt außer den Maxima der Absorption die sie überlagernden Banden mitgemessen, die nach Butkow Abstände von 24 bis 31 cm^{-1} haben. Bei Butkow sind die Wellenlängen dieser Banden nicht angegeben, doch folgt die Identität eindeutig aus Butkows Abbildungen und Beschreibungen und der Übereinstimmung der Frequenzabstände. Walter und Barratt haben zwei Maxima mehr

[1]) K. Butkow, ZS. f. Phys. **71**, 678, 1931. — [2]) K. Butkow, ebenda **58**, 232, 1929.

gemessen als der russische Forscher. Auch bei $CdBr_2$ sind die Banden von Walter und Barratt nach den Wellenlängenangaben eindeutig identisch mit Butkows TlBr-Banden.

Bei $CdCl_2$ trat die Cadmiumresonanzlinie $1\,^1S - 2\,^3P_1$ (3261 Å) auf und außerdem ein Teil von Butkows TlCl-Banden, die auch von Walter und Barratt schon dem TlCl zugeschrieben wurden. Auf den Aufnahmen mit dem reinsten $CdCl_2$ waren die TlCl-Banden verschwunden. Zwei Gruppen von Banden, die auch Walter und Barratt verzeichnen, bei 3175 bis 3144 Å und bei 3073 bis 3052 Å, waren jedoch noch bei dem reinsten $CdCl_2$ zu sehen. Die Wellenlängen der langwelligeren Gruppe zeigen eine gewisse Übereinstimmung mit den AgCl-Banden[1]), doch betragen die Abweichungen einige Ångströmeinheiten und sind erheblich größer als bei den Thallohalogenidbanden. Die zweite Gruppe sieht der ersten Gruppe sehr ähnlich, kann aber nicht dem AgCl angehören, da in diesem Wellenlängenbereich keine AgCl-Banden beobachtet wurden. Deshalb ist es wenig wahrscheinlich, daß die beim $CdCl_2$ von Walter und Barratt gefundenen Banden mit AgCl-Banden identisch sind. Mit Cd_2-Banden können sie auch nichts zu tun haben[2]). Eine spektroskopische Analyse des unreinen Salzes[3]) hatte außer Zn noch Ag als Verunreinigung ergeben. Geringe Spuren von Silber waren auch in dem Cd, das zur Herstellung des reinsten $CdCl_2$ benutzt wurde, doch ließen sie sich chemisch nicht mehr nachweisen. So liegt nur der Schluß nahe, daß diese beiden Gruppen dem CdCl angehören. Unklar bleibt dabei nur, warum die anderen Cadmiumhalogenide[4]) keine entsprechenden Banden zeigen.

Von den drei Zinksalzen zeigt das ZnJ_2 keine Banden[5]). Auf den Aufnahmen des $ZnBr_2$ erscheinen zwei lichtschwache Banden bei 3112 und 3104 Å, die von Walter und Barratt mit einigen anderen ausgemessen wurden. Beim $ZnCl_2$ erscheint wie beim $CdCl_2$ die Zinkresonanzlinie 3076 Å. Außerdem finden sich wie bei Walter und Barratt eine scharfe und starke Linie bei 2934 Å und in deren Umgebung scheinbar ohne Zu-

---

[1]) Über AgCl-Banden in Absorption siehe J. Franck u. H. Kuhn, ZS. f. Phys. **44**, 607, 1927 und Brooks A. Brice, Phys. Rev. (2) **35**, 960, 1930. — [2]) Über Cd_2-Banden siehe z. B. S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **62**, 314, 1930; vgl. ferner Heinrich Kuhn u. Sven Arrhenius, ebenda **82**, 716, 1933, die die erwähnten Banden auf ihren Aufnahmen mit Cadmiummetall in wechselnder Intensität und unabhängig vom Dampfdruck des Cd finden. — [3]) Für die spektroskopische Analyse der Proben mit einem Kohlebogen schulde ich Herrn Dr. Witte großen Dank. — [4]) Siehe jedoch R. K. Asundi, R. Samuel u. M. Zaki Uddin, Current Science **2**, 429, 1934, die bei CdF 2 Emissionsbandensysteme im Gelbgrün und Rot fanden. — [5]) Siehe auch Walter und Barratt, l. c. und K. Butkow, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **4**, 577, 1933.

sammenhang einige breite, unscharfe und lichtschwache Banden. Alle diese Banden sehen ganz anders aus wie die Banden des CdCl. Einen gewissen Hinweis bietet vielleicht das Ergebnis der spektroskopischen Analyse[1]), die bei $ZnCl_2$ und bei $ZnBr_2$ als Beimengung Fe ergab, aber keine Spur von Ag.

2. *Fluoreszenz.* Unter Benutzung von Filtern und verschiedenen Funken wurde versucht, Licht in nur jeweils eines der gefundenen Absorptionsmaxima einzustrahlen. Um zu verhindern, daß die Grenzen der Anregung verwaschen werden, wurde bei der Temperatur gearbeitet, bei der das betreffende Absorptionsmaximum noch nicht von den anderen Absorptionsgebieten überstrahlt war. Arbeitet man bei zu hoher Temperatur, so kann man die einzelnen Absorptionsmaxima nicht mehr getrennt anregen[2]). Die Bezeichnung der Fluoreszenzbanden ist hier wie bei Wieland (Fl.) vorgenommen worden. Das System B liegt im Roten; System C in der Gegend um 3000 Å. Der Bau aller beobachteten Fluoreszenzbanden zeigt, daß sie zweiatomigen Molekeln zugehören, also den Verbindungen MeX und nicht MeX_2.

Beim *Cadmiumjodid* ergab sich bei Einstrahlung in das Absorptionsgebiet bei 2620 Å keine Fluoreszenz. Benutzt man einen Pb-Funken in Verbindung mit einem Uviolglas als Filter, so kann man zur Anregung die kräftigen Pb-Linien 2614 und 2628 Å benutzen und schneidet Wellenlängen unter 2550 Å fast vollständig ab. Die emittierte Strahlung könnte nur im sichtbaren oder ultraroten Spektralbereich liegen, da für die Fluoreszenz nur die eingestrahlte Energie von 2620 Å oder 4,7 Volt weniger der Abspaltungsarbeit eines Jodatoms [2,0 Volt[3])] zur Verfügung steht, d. h. 2,7 Volt oder rund 4600 Å.

Es zeigte sich, daß man mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von KF in einer Quarzküvette Licht unter 2220 Å fast vollständig abschneiden und mit einem Funken aus Ag oder Cu genau in das Absorptionsmaximum bei 2220 bis 2240 Å einstrahlen kann. Dann kann man das Bandensystem B getrennt von dem ultravioletten System C anregen. Damit bestätigt sich eine schon von Wieland (Fl.) ausgesprochene Vermutung. Daß Terenin (l. c.) die beiden Bandensysteme nicht getrennt anzuregen vermochte, liegt wohl daran, daß er zu hohe Temperaturen verwandte. Man bekommt bei dieser Art der Anregung das langwellige Ende des Systems bei

[1]) Siehe Fußnote 3, S. 706. — [2]) Siehe Fluoreszenzversuche an CdJ_2 und ZnJ_2 von A. Terenin, ZS. f. Phys. **44**, 713, 1927. — [3]) Berechnung der Dissoziationsarbeiten von CdBr, CdJ, ZnJ und CdJ_2 siehe H. Sponer, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 425, 1931.

6600 Å und sieht mit dem Auge ein rotes Leuchten, während die Fluoreszenz bei ungefilterter Einstrahlung rotgelb aussieht. Auch mit einem Cd-Funken, dessen Licht durch eine Kalkspatplatte von 1 mm Dicke gefiltert wurde, bekommt man nur das System B. Die kürzeste Cd-Funkenlinie hinter der Kalkspatplatte bei 2144 Å fällt bei dieser Temperatur in ein Durchlässigkeitsgebiet und die nächsten Linien bei 2195 und 2265 Å regen erst die Fluoreszenz an. Bei dieser Anregung ist das System B in feine Linien aufgelöst (siehe Tabelle 2 und Fig. 3); regt man das Bandensystem aber mit ungefiltertem Al-, Zn- oder Cu-Funken an, so zeigt sich bei der geringen

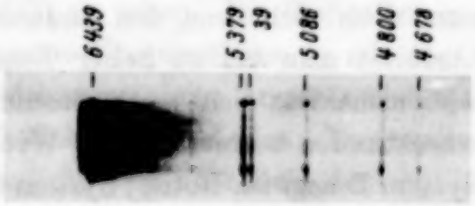


Fig. 3. Fluoreszenzbandensystem B des CdJ_2 bei Anregung mit Cd-Funken, der durch 1 mm Kalkspat gefiltert ist. Die mit Strichen versehenen Linien sind gestreute Cd-Funkenlinien. Vergrößerung 3,4fach.

Dispersion des Spektrographen keine Struktur. Nur bei Ag-Funken ist die Struktur ebenfalls, wenn auch schwächer, zu sehen. Bei HgJ_2 war bei dem System B eine ganz ähnliche Erscheinung zu beobachten. Da sich das Aussehen der Fluoreszenz nicht ändert, ob man einen ungefilterten oder durch eine Kalkspatplatte gefilterten Cd-Funken benutzt, können die Linien bei 1874 und 1844 Å die Fluoreszenz wahrscheinlich nicht anregen. Die Temperatur, bei der die Fluoreszenz zu sehen war, betrug 285° bis 300° C entsprechend der Absorption.

Tabelle 2. Wellenlängen der Kanten des Bandensystems B des CdJ bei Anregung mit Cd-Funken.

λ in Å	ν in cm^{-1}	$\Delta\nu$ in cm^{-1}	λ in Å	ν in cm^{-1}	$\Delta\nu$ in cm^{-1}
6572	15 220		6113 (?)	16 360	
		200 = 2 · 100			110
6484	15 420		6072	16 470	
		100			100
6446	15 520		6035	16 570	
		120			140
6392	15 640		5984	16 710	
		110			120
6348	15 750		5942	16 830	
		100			110
6310	15 850		5902	16 940	
		110			140
6267	15 960		5855	17 080	
		120			90
6218	16 080		5824	17 170	
		280 = 2 · 140			260 = 2 · 130
...	....		...	....	
			5736	17 430	
					150
			5688	17 580	

Durch Anregung mit Zn-, Al- oder ungefiltertem Cd-Funken im Wellenlängenbereich des dritten Maximums der Absorption bei 2070 bis 2080 Å bekommt man das ultraviolette System C. Hingegen ist, wie erwähnt, eine Anregung mit einem durch eine Kalkspatplatte gefilterten Cd-Funken

nicht möglich. Das Bandensystem C erschien bei der gleichen Temperatur wie das System B. Die acht Banden, die man auf der Platte bekommt, stimmen aufs beste mit den acht lichtstärksten Banden der Emission überein; jedoch sind die einzelnen Übergänge nicht aufgelöst. Mit der Apparatur zur Einstrahlung von Funkenlicht unter 1850 Å wurden Versuche zur Anregung des Moleküls in die beiden kurzwelligen Absorptionsmaxima bei 1770 bis 1870 und 1640 bis 1700 Å gemacht. Es erschien aber außer den beiden Fluoreszenzsystemen B und C kein neues Bandensystem.

Nach diesen Ergebnissen ist die Deutung der verschiedenen Absorptions- und Fluoreszenzprozesse naheliegend und schließt sich der Deutung der Fluoreszenz der Quecksilbersalze an. Das Maximum der Absorption bei 2620 Å, das mit keiner Fluoreszenz verknüpft ist, wird man einer Dissoziation des CdJ_2 in $Cd + J'$ (J' soll metastabiles Jod bedeuten) zuordnen. Die Absorptionsenergie beträgt 4,7 Volt, und für die Jodanregung braucht man 0,94 Volt. Da wie erwähnt die Dissoziationsenergie in $CdJ + J$ 2,0 Volt beträgt, so bleiben 1,8 Volt für die kinetische Energie der Dissoziationspartner übrig; dies ist ein plausibler Wert [vgl. Wieland (Fl.)].

Das zweite Maximum wird entsprechend einer Dissoziation in $CdJ' + J$ (mit Strichen werden die angeregten Moleküle bezeichnet) zugeordnet. Das CdJ' emittiert dann das System B, dessen geringste Anregungsenergie Wieland (Fl) zu 3,2 Volt abgeschätzt hat. Da die Anregungsenergie des Absorptionsmaximums 5,5 Volt beträgt, bleiben 2,3 Volt für die Dissoziationsarbeit und die kinetische Energie übrig. Daß man bei Anregung mit Wellenlängen von 2220 bis 2240 Å nur noch das langwellige scharfe Ende bekommt, soll, wie beim HgJ_2, durch die Annahme einer merklichen Verschiebung der Potentialkurve des CdJ' nach größeren Kernabständen gegenüber dem Grundzustand gedeutet werden. Danach entspricht das langwellige Ende, wo auch die Banden ihre größte Intensität haben, einem Elektronensprung vom Potentialminimum der oberen Kurve nach der Dissoziationsgrenze des Grundzustandes. Dies Ende liegt bei 6600 Å. Aus dem Bandenzug, der sich nur ungenau ausmessen ließ, kann man für das Grundschwingungsquant auf eine untere Grenze von 140 cm^{-1} schließen. Benutzt man zur Einstrahlung höhere Energien, so werden viele Schwingungsquanten des oberen Zustandes angeregt. Die Übergänge zwischen den verschiedenen Niveaus des oberen und unteren Zustandes ergeben lauter überlagerte Bandenserien, die (vor allem bei geringer Dispersion) ein Kontinuum vortäuschen.

Die Anregungsenergie für das Absorptionsmaximum bei 2070 bis 2080 Å, welches das System C in Fluoreszenz liefert, beträgt 6,0 Volt. Die Energie

der 0, 0-Bande des Systems C ist von Wieland zu 3,7 Volt berechnet worden, so daß also für die Dissoziationsarbeit des CdJ_2 in $CdJ + J$ 2,3 Volt übrigbleiben. Es ergibt sich also auch hier wieder der gleiche Wert für die obere Grenze der Dissoziationsarbeit, der aus den anderen Anregungsprozessen gefolgert wurde.

Eine sichere Deutung für die beiden kurzwelligen Absorptionsmaxima bei 1770 bis 1870 und 1640 bis 1700 Å kann nicht gegeben werden. Es kann sein, daß der Zerfall des Moleküls, der durch Einstrahlung von Licht in eines der beiden Absorptionsmaxima erfolgt, mit einer so lichtschwachen Fluoreszenz verknüpft ist, daß sie nicht beobachtet werden kann. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß das Molekül in ein metastabil angeregtes J′ und in ein CdJ′ dissoziiert und daß das CdJ′ im Falle des langwelligeren Maximums das System B emittiert, im anderen Falle das System C. Es steht für das Absorptionsmaximum bei 1770 bis 1870 Å eine Anregungsenergie von rund 6,8 Volt zur Verfügung. Zieht man davon die Anregungsarbeit des J′ zu 0,94 Volt und die Energie des Systems B zu 3,2 Volt ab, so bleiben 2,7 Volt übrig. Führt man dieselbe Berechnung für das Maximum bei 1640 bis 1700 Å oder rund 7,4 Volt durch, so bekommt man entsprechend 2,8 Volt, die für die Dissoziationsarbeit und die kinetische Energie der Dissoziationsprodukte zur Verfügung stehen.

ZnJ_2. Hier liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim CdJ_2. Das Fluoreszenzsystem B kann man mit Zn-, Al-, Ag- und Cu-Funken anregen. Es verschwindet jedoch bei allen Funken, wenn man eine Kalkspatplatte von 1 mm Dicke dazwischen schiebt. Demnach ist also die längste Wellenlänge, mit der man das Bandensystem noch anregen kann, die Zn-Funkenlinie bei 2026 Å. Es läßt sich daher das System B dem Absorptionsmaximum bei 1930 bis 1990 Å zuordnen. Die Fluoreszenz ist bei 220 bis 275° C zu sehen. Hingegen war das Absorptionsmaximum nur bis 240° C gut zu erkennen und wird dann wohl von dem kurzwelligeren Maximum überstrahlt.

Fig. 4. Fluoreszenzbandensystem B des ZnJ_2 bei Anregung mit ungefiltertem Zn-Funken. Die mit Strichen versehenen Linien sind gestreute Zn-Funkenlinien. Vergrößerung 3,4 fach.

Um möglichst große Intensität der an sich lichtschwachen Fluoreszenz zu erzielen, wurde, obgleich bei der Absorption dies Maximum schon nicht mehr zu sehen war, doch bei 275° C gearbeitet (vgl. auch die Beschreibung der Absorptionsversuche, S. 702 ff.). Bei Anregung mit dem Zn-Funken, der nur eine anregende Linie liefert, bekommt man beim ZnJ_2 genau wie

beim CdJ_2 eine Reihe von feinen Linien, die bei Anregung mit den anderen Funken stark verwischt sind (siehe Tabelle 3 und Fig. 4).

Da man schon bei Wellenlängen, die größer als 2026 Å sind, keine Fluoreszenz mehr bekommt, ist das Maximum bei 2140 bis 2280 Å wohl in Analogie zum CdJ_2 einem Zerfall in $ZnJ + J'$ zuzuschreiben.

Das ultraviolette Bandensystem C bekommt man bei derselben Temperatur wie das System B; man kann es mit Al- und Cd-Funken zum Erscheinen bringen. Die Zn-Funkenlinien regen das System nur noch sehr lichtschwach an, wie man überhaupt für diese Fluoreszenz die dreifachen Belichtungszeiten wie beim CdJ_2 braucht, die schon dort einige Stunden betrugen. Da die gleichen Funkenlinien beide Fluoreszenzsysteme B und C anzuregen vermögen, ist wohl der Schluß berechtigt, daß beide Systeme demselben Kontinuum (1930 bis 1990 Å) zuzuordnen sind. Die vier Banden, die man bei System C beobachten kann (die einzelnen Übergänge sind wieder nicht aufgelöst), stimmen vorzüglich mit den lichtstärksten Emissionsbanden überein.

Tabelle 3. Wellenlängen der Kanten des Bandensystems B des ZnJ bei Anregung mit Zn-Funken.

λ in Å	ν in cm^{-1}	$\Delta\nu$ in cm^{-1}
6000	16 670	
		240 = 2 · 120
5912	16 910	
		130
5867	17 040	
		140
5821	17 180	
		150
5770	17 330	
		140
5723	17 470	
		160
5673	17 630	
		170
5619	17 800	
		140
5575	17 940	
		160
5526	18 100	
		160
5475	18 260	
		150
5432	18 410	
		180
5378	18 590	
		150
5335	18 740	

Eine Deutung der experimentellen Ergebnisse ergibt sich wieder aus der Betrachtung der eingestrahlten und emittierten Energie. Für das erste Absorptionsmaximum bei 2140 bis 2280 Å beträgt die aufgewandte Energie 5,4 bis 5,8 Volt. Zieht man davon wieder die Anregungsenergie des J' (0,94 Volt) ab, so bekommt man 4,5 bis 4,9 Volt Energie für die Dissoziationsarbeit des ZnJ_2 in $ZnJ + J$ und die kinetische Energie. Mit den Butkowschen[1]) Werten für das Absorptionsmaximum (2380 Å oder 5,2 Volt) und die Dissoziationsarbeit (3,1 Volt) bekommt man 1,2 Volt für die kinetische Energie der Dissoziationspartner. Um die Dissoziationsarbeit zu berechnen, mußte Butkow erst die (unbekannte) Siedetemperatur des ZnJ_2 aus der Siedetemperatur des $ZnBr_2$ und des $ZnCl_2$ abschätzen und dann aus thermochemischen Daten den Wert berechnen. Da der so erhaltene Wert schlecht in die Reihe der übrigen Werte der bekannten Dissoziationsarbeiten der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide paßt, scheint es,

[1]) K. Butkow, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **4**, 577, 1933.

als ob die Dissoziationsenergie zu groß abgeschätzt wurde. Auch aus den Anregungsprozessen des ZnJ_2 folgt ein Wert, der um 2 Volt herum liegen muß.

Für die Deutung des zweiten Absorptionsmaximums (bei 1930 bis 1990 Å) braucht man die Kenntnis der Energie der 0,0-Bande des Bandensystems B für ZnJ'. Zur Berechnung wurde wieder wie bei HgJ_2 und CdJ_2 [Wieland (Fl.)] zu der Energie der langwelligen Grenze der Emission die Dissoziationsenergie von ZnJ in Zn + J gleich etwa 2,0 Volt (siehe H. Sponer, l. c.) hinzuaddiert. Die Emissionsgrenze wurde als Elektronenübergang vom Minimum der oberen Potentialkurve zur Dissoziationsgrenze des Grundzustandes gedeutet; sie liegt hier bei 6100 Å oder 2,0 Volt. Dann muß die Energie der 0, 0-Bande bei 4,0 Volt oder 3100 Å liegen; allerdings konnte Wieland das Kontinuum des Systems B nur bis 3600 Å verfolgen, doch stellen die 2,0 Volt für die Dissoziationsarbeit des ZnJ nur eine obere Grenze dar. Zieht man die oben berechneten 4,0 Volt von der Energie des zweiten Maximums der Absorption bei 1930 bis 1990 Å, die 6,2 bis 6,4 Volt entspricht, ab, so bekommt man 2,2 bis 2,4 Volt. Dieser Wert kann nur ungefähre Gültigkeit besitzen. Wegen der Unsicherheit in der Dissoziationsenergie des ZnJ bedeutet er einen unteren Grenzwert, wegen eventuell noch freiwerdender kinetischer Energie der Dissoziationsprodukte stellt er jedoch einen oberen Grenzwert dar. Für das Schwingungsquant des unteren Zustandes ergibt sich aus Tabelle 3 ein unterer Grenzwert von etwa 160 cm^{-1}.

Da das System C nach Wieland (Emission) 3,7 Volt Mindestenergie hat, bekommt man, wenn man, wie oben auseinandergesetzt, diesem System das gleiche Kontinuum zuordnet, 2,5 bis 2,7 Volt für die Dissoziationsarbeit. Beim CdJ_2 waren die Anregungsenergien der beiden Systeme um 0,6 Volt verschieden und bei HgJ_2 um 0,9 Volt; hier ist die Differenz so klein, daß sie nicht mehr zu trennen ist.

Auf eine Untersuchung des Absorptionsmaximums bei 1710 bis 1730 Å wurde verzichtet, da auch beim CdJ_2 die Anregung der kurzwelligsten Maxima keine neuen Fluoreszenzbanden ergeben hatte. Vielleicht findet auch hier wieder eine Anregung in J' und ZnJ' gleichzeitig statt, wobei das ZnJ' das System B oder C emittieren würde. Ein Emissionssystem, das Wieland bei 2250 bis 2400 Å beobachtet hatte, war schon im Entladungsrohr so lichtschwach, daß es nicht ausgemessen werden konnte. Es war deshalb nicht zu erwarten, daß dies System bei normaler Belichtungszeit in Fluoreszenz erschien.

In Tabelle 4 sind die Resultate für CdJ_2 und ZnJ_2 zusammengestellt.

$CdBr_2$. Hier kann man mit Ag-, Al- und Zn-Funken das System B anregen. Mit einem Cd-Funken ist das Leuchten nicht anzuregen und auch

Tabelle 4. Die Absorptionsmaxima und Fluoreszenzbanden von CdJ_2 und ZnJ_2.

Maximum der Absorption Å	Energie in e-Volt	Fluoreszenzbande	Energie in e-Volt	Absorbierte weniger emittierte Energie	Diss.-Arbeit in e-Volt
		CdJ_2.			
2620	4,7	Jod-Anregung	0,94	3,8	2,0
2220—2240	5,5	System B	$\sim$ 3,2	2,3	
2070—2080	6,0	System C 29 530 cm^{-1}	3,7	2,3	
1770—1870	$\sim$ 6,8	?			
1640—1700	$\sim$ 7,4	?			
		ZnJ_2.			
2140—2280	5,4—5,8	Jod-Anregung	0,94	4,5—4,9	3,1 (?)
1930—1990	6,2—6,4	System B und	$<$ 4,0	2,2—2,4	
		System C 30 118 cm^{-1}	3,7	2,5—2,7	
1710—1730	7,1	?			

nicht mit einem Zn-Funken, der durch eine Kalkspatplatte von 7 mm Dicke gefiltert ist. Die Cd-Linien 1844, 1874 und 2144 Å und die Zn-Linie 2100 Å können also die Fluoreszenz nicht anregen. Die Anregung erfolgt demnach im Gebiet des Kontinuums bei 1960 bis 1990 Å. Die Fluoreszenz wurde bei 340° C aufgenommen. Bei dieser Temperatur reicht die langwellige Grenze der Absorption schon bis 2150 Å. Eine Auflösung des Bandensystems in Linien, wie bei den beiden Jodiden konnte nicht beobachtet werden, wie es auch bei $HgBr_2$ der Fall war.

Das ultraviolette System C, das Wieland früher in Emission gefunden hatte, konnte hier nicht erhalten werden. Energetisch paßt dieses System ausgezeichnet zu dem Kontinuum bei 1960 bis 1990 Å. Es wurden die Belichtungszeiten auf das 3,5fache gesteigert, wie sie bei gleicher Intensität mit System B nötig gewesen wären. Es war schon System C des ZnJ_2 erheblich lichtschwächer als die entsprechenden Banden bei CdJ_2. Außerdem gehört zu dem gleichen ziemlich schmalen Absorptionskontinuum das System B, so daß es möglich erscheint, daß das ultraviolette System wegen seiner geringen Intensität nicht beobachtet werden konnte.

Versucht man eine Deutung wie bei den Jodiden durchzuführen, so ist nach den Aufnahmen mit gefilterten Funken das Bandensystem B dem Kontinuum bei 1960 bis 1990 Å zuzuordnen. Ein langwelligeres Kontinuum wurde nicht beobachtet im Gegensatz zu den Jodiden, wo das langwelligste Kontinuum zu einem Dissoziationsprozeß in z. B. $CdJ + J'$ gehörte. Nach dem früher gesagten scheint es aber wahrscheinlich zu sein, daß die Verbreiterung des Kontinuums bis 2150 Å einem solchen Prozeß zuzuschreiben ist. Da die Dissoziationsarbeit des $CdBr_2$ in $CdBr + Br$

2,0 Volt beträgt[1]), und eine Wellenlänge von 2150 Å einer Energie von 5,7 Volt entspricht, so bleiben 3,7 Volt für die Anregung und die kinetische Energie des Broms übrig. Die Anregung des metastabilen Broms erfordert 0,45 Volt; der Rest von 3,2 Volt steht für die kinetische Energie zur Verfügung.

Die Anregungsenergie des Systems B ist nicht bekannt, kann aber wie bei den Jodiden abgeschätzt werden. Setzt man für die (unbekannte) langwellige Grenze den Wert 7000 Å (1,8 Volt) ein, bis zu dem sich die Schwärzung auf der benutzten Platte verfolgen läßt, und der einen oberen Grenzwert darstellt, und addiert zu dieser Energie wieder die Dissoziationsarbeit des CdBr in Cd + Br gleich ungefähr 2,6 Volt (siehe Sponer, l. c.), so bekommt man 4,4 Volt oder 2800 Å für die 0, 0-Bande dieses Systems. Dieser Wert kann noch zu groß sein, weil die langwellige Grenze bei noch geringeren Energien liegen kann und auch die Dissoziationsarbeit von 2,6 Volt nur ein oberer Grenzwert ist.

Das Kontinuum bei 1960 bis 1990 Å entspricht einer eingestrahlten Energie von 6,2 bis 6,3 Volt. Zieht man davon die oben berechneten 4,4 Volt ab, so bekommt man 1,8 bis 1,9 Volt für die Dissoziationsarbeit des $CdBr_2$, die wir oben zu 2,0 Volt angenommen haben. Man kommt also bei dieser Deutung zu vernünftigen Werten.

Das System C konnte, wie schon besprochen, nicht in Fluoreszenz erhalten werden. Ordnet man es ebenfalls dem Kontinuum bei 1960 bis 1990 Å (6,2 bis 6,3 Volt Energie) zu, so kann man wiederum die Dissoziationsarbeit des $CdBr_2$ in CdBr + Br abschätzen. Da die Energie der 0, 0-Bande des Systems C nach Wieland (Emission) 3,9 Volt beträgt, so ergibt sich für die Dissoziationsarbeit 6,2 — 3,9 = 2,3 Volt.

Auch hier wurden keine Versuche zu dem Absorptionsgebiet bei 1580 bis 1710 Å gemacht. Ein Absorptionsmaximum hatte sich ja nicht feststellen lassen und eine Deutung soll nicht versucht werden.

Tabelle 5.

Die Absorptionsmaxima und Fluoreszenzbanden von $CdBr_2$.

Maximum der Absorption Å	Energie in e-Volt	Fluoreszenzbande	Energie in e-Volt	Absorbierte weniger emittierte Energie	Diss.-Arbeit in e-Volt
1960—90	6,2—6,3	System B	~ 4,4	1,8—1,9	2,0
		(System C 31 458 cm^{-1})	(3,9)	2,3—2,4	
1650	7,5	?			

[1]) E. Horn, M. Polanyi u. H. Sattler, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 220, 1932.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 5 angegeben. Das System C wurde eingeklammert in die Tabelle eingetragen, obwohl es nicht beobachtet wurde.

Die drei übrigen Salze $ZnBr_2$, $CdCl_2$ und $ZnCl_2$ gaben alle keine Fluoreszenz weder im sichtbaren Bereich noch im ultravioletten. Dies ist auch nicht so verwunderlich, denn außer einer Emission im Rot hatten diese Salze keine Emissionsbanden gezeigt. Daß auch die Emission im roten Gebiet nicht als Fluoreszenzstrahlung zu erhalten war, liegt wohl daran, daß alle drei Salze bis 1500 Å kein Absorptionsmaximum besitzen. Die Lage der langwelligsten Absorptionsmaxima in Kristallen[1]) verschiebt sich, wie schon Butkow gezeigt hat[2]), bei den drei Cadmiumhalogeniden in der Reihe vom Jodid zum Chlorid nach kurzen Wellen. Es ist anzunehmen, daß dieser Gang, der mit dem chemischen Befund, daß die Chloride stärker als die Jodide gebunden sind, übereinstimmt, auch bei den Dämpfen erhalten bleibt. Wahrscheinlich liegt also bei dem $CdCl_2$ das erste Absorptionsmaximum unterhalb des benutzten Spektralbereiches. Für $ZnBr_2$ und $ZnCl_2$ wird man wohl dasselbe annehmen können, obwohl hierfür leider keine entsprechenden Beobachtungen im festen Zustand vorliegen.

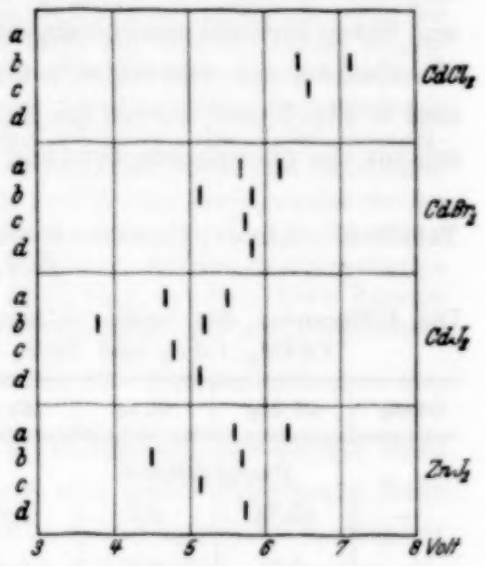


Fig. 5. Absorptionsmaxima der Cadmiumhalogenide und des ZnJ_2 in e-Volt. Jeder Strich bedeutet ein Absorptionsmaximum, gestrichelt sind die geschätzten Werte eingetragen. *a* bedeutet Dampf, *b* Kristall, *c* wässerige Lösung und *d* alkoholische Lösung. Die verschiedenen Salze sind am rechten Rand der Figur angegeben.

Die hier betrachteten Salze kristallisieren alle in Schichtengittern. Die Form ihrer Absorptionsspektren im Kristallzustand (s. Fesefeld, l.c.) legt die Annahme nahe, daß wie bei den Alkalihalogeniden[3]), die allerdings Ionengitter bilden, die Differenz der beiden ersten Absorptionsmaxima gleich der Anregungsarbeit des metastabilen Halogens ist[4]).

---

[1]) Hans Fesefeld, ZS. f. Phys. **64**, 741, 1930. — [2]) K. Butkow, Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 577, 1934. — [3]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **93**, 86, 1934. — [4]) Vielleicht ist es gut, darauf hinzuweisen, daß die Termdifferenz der Dublettgrundzustände der Halogene darum auch im festen und flüssigen Zustand erhalten bleiben, weil es sich um Grundzustände und nicht um höhere Anregungen handelt. Für gewöhnliche angeregte Zustände würde man, soweit sie sich überhaupt im festen und flüssigen Zustand äußern, starke Verschiebungen gegenüber der Gasphase erwarten. Vgl. auch Edward J. Salstrom u. Louis Harris, Journ. Chem. Phys. **3**, 241, 1935, die fanden, daß die Raman-Frequenzen des $ZnCl_2$ bei Zimmertemperatur und 500° C gleich sind.

Dann ist das erste Absorptionsmaximum der Kristalle einem Zerfall in zwei unangeregte Teilchen und das zweite Maximum einem Zerfall in Me Mal + Hal' zuzuordnen. Da die Zink- und Cadmiumhalogenide im dampfförmigen Zustand als Atommoleküle aufgefaßt werden, sind die zweiten Maxima der Kristalle mit den ersten Maxima der Dämpfe in Parallele zu setzen. Für $CdBr_2$ war der Dissoziationsprozeß in CdBr + Br' nicht durch ein deutliches Maximum nachzuweisen (vgl. S 714), doch hatten wir abgeschätzt, daß es bei ungefähr 5,7 Volt liegen müßte. Mit diesem Wert kann man recht gut das zweite Maximum im Kristall vergleichen. In der folgenden Tabelle (6) sind die Absorptionsmaxima der Cadmium- und Zinkhalogenide für den dampfförmigen und festen Zustand zusammengestellt und außerdem zum besseren Vergleich die Maxima der wässerigen[1]) und alkoholischen[2]) Lösungen. Alle Daten sind in Fig. 5 noch einmal graphisch aufgetragen. Die gegebene Zuordnung scheint die plausibelste Deutung der vorliegenden Messungen zu sein.

Tabelle 6. Absorptionsmaxima der Cadmiumhalogenide und des ZnJ_2 in e-Volt.

Die Differenzen der beiden Absorptionsmaxima für den festen Zustand von $CdBr_2$, CdJ_2 und ZnJ_2 sind kursiv gedruckt eingetragen.

$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdJ_2	ZnJ_2	$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdJ_2	ZnJ_2
Dampfzustand				Kristalle			
—	(5,7)	4,7	5,6	$6{,}4_5$	$5{,}2_5$	3,8	4,5
					0,6	*1,4*	*1,2*
—	6,2	5,5	6,3	7,4	$5{,}8_5$	5,2	5,7
Wässerige Lösung				Alkoholische Lösung			
6,6	$5{,}7_5$	4,8	$5{,}1_5$	—	$5{,}8_5$	$5{,}1_5$	5,7

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. J. Franck, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit begonnen wurde, möchte ich an dieser Stelle für sein Interesse danken. Vor allem habe ich Fräulein Prof. H. Sponer für die Anregung zu der Arbeit und ihre stete fördernde Hilfe zu danken; Dank schulde ich auch Herrn Prof. G. Cario für manchen nützlichen Rat.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, den 14. Mai 1935.

[1]) Ernst Doehlmann u. Hans Fromherz, ZS. f. phys. Chem. (A) **171**, 353, 1934. — [2]) Ekbert Lederle, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 121, 1930.

Über die Elektronenleitung und die Gitterstabilität binärer Kristalle.

Von **Th. Neugebauer** in Budapest.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Mai 1935.)

Zur Berechnung der Polarisationsenergie für die bei binären Verbindungen vorkommenden verschiedenen Gittertypen wird eine Methode angegeben, nach der das von den Nachbarionen eines Ions herrührende Potential nach Kugelfunktionen in eine Reihe entwickelt wird. Aus den Rechnungen folgt, daß beim Steinsalz- und CsCl-Typ nur das von der vierten Kugelfunktion herrührende Glied, im Zinkblende- und Wurtzittyp das von der dritten, im Nickelarsenidtyp das von der zweiten und im Schichten- und Molekülgitter auch das von der ersten Kugelfunktion herrührende Glied im Quadrat des Potentials und dementsprechend in der Reihenentwicklung der Polarisationsenergie das erste nicht verschwindende Glied ist. Im Zusammenhang damit wird das Verhalten der Elektronenleitfähigkeit in den verschiedenen Typen besprochen, dieselbe nimmt mit zunehmender Polarisation zu, erreicht ihr Maximum im NiAs-Typ und verschwindet wieder bei den Molekülgittern. Die Polarisation erklärt auch den Langmuirschen Isosterismus im Zinkblende- und Wurtzittyp, bei denen die Polarisationsenergie schon groß ist und das Fehlen desselben im NaCl-Typ, bei dem diese Energie ganz gering ist. Weitere Beispiele und Anwendungen werden besprochen.

Einleitung.

Seit den Untersuchungen von Hund[1]) ist es bekannt, daß bei der Wahl des Gittertyps die Polarisierbarkeit der Ionen eine ausschlaggebende Rolle spielt. Die Ionenverbindungen kristallisieren in einem Typ desto niedrigerer Symmetrie, je größer die Polarisierbarkeit der Bausteine, besonders die des meistens die Hauptrolle spielenden Anions ist. Als höchstsymmetrischer Typ seien das NaCl- und CsCl-Gitter, als niedrigstsymmetrischer die Molekülgitter genannt.

Die Elektronenleitfähigkeit zeigt auch einen systematischen Gang mit der Polarisierbarkeit der Anionen, oder wie das nach dem Obigen folgt, auch mit der Symmetrie des Gitters. Bezüglich der Leitfähigkeit liegt wenigstens in qualitativer Hinsicht ein großes Beobachtungsmaterial vor[2]). Danach sind die binären Stoffe, die in höchstsymmetrischen Gittertypen (NaCl- und CsCl-Typ) kristallisieren, größtenteils salzartig, also Isolatoren. Metallische Eigenschaften werden stärker im Zinkblende- und Wurtzittyp und noch ausgeprägter im Nickelarsenidtyp. Die in dem letzteren Typ kristallisierenden Stoffe sind schon alle Halbmetalle. Von da an nimmt die Elektronenleitfähigkeit wieder schnell ab und verschwindet in den

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 833, 1925. — [2]) Vgl. W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig, L. Voss, 1934.

Schichten- und Molekülgittern. Es sei noch erwähnt, daß wir in dieser Arbeit nur solche Gitter als Schichtengitter bezeichnen wollen, in denen tatsächlich Schichten von Ionen entgegengesetzten Vorzeichens miteinander einen festeren neutralen Komplex bilden und solche Schichtensysteme miteinander lose gekoppelt sind. Bei binären Stoffen fehlt ein charakteristisches hierher gehörendes Beispiel. Der bekannteste Repräsentant dieses Typs ist das CdJ_2-Gitter. Der Nickelarsenidtyp gehört nicht hierher, da der größten Wahrscheinlichkeit nach in diesem Gitter die Schichten verschiedenen Vorzeichens voneinander gleich weit entfernt sind.

§ 1. Qualitative Theorie der Elektronenleitung.

Den kontinuierlichen Übergang zwischen Isolatoren und Elektronenleiter können wir mit Hilfe der Fig. 1 bis 4 anschaulich darstellen. Es sei nur noch hervorgehoben, daß wir hier ausschließlich solche Kristalle behandeln, bei denen die Elektronenleitfähigkeit eine Stoffkonstante ist. Behandeln also nicht die Ionenleiter und auch nicht solche Elektronenleiter, bei denen die Leitfähigkeit von eingesprengten Fremdatomen, Gitterfehler, Elektronenanregung usw. herrührt[1]).

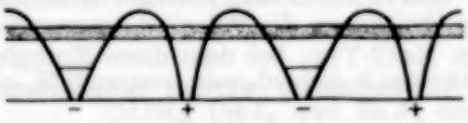


Fig. 1.

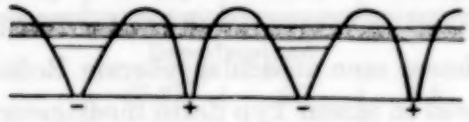


Fig. 2.

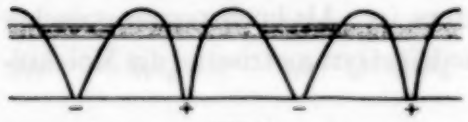


Fig. 3.

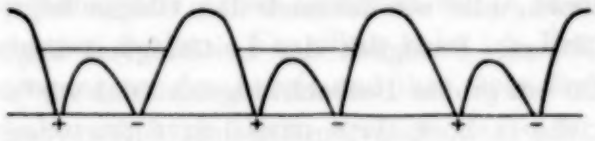


Fig. 4.

Im typischen Ionenkristall (Fig. 1) liegen die Elektronenniveaus der Anionen sehr tief im Verhältnis zu dem Kontinuum, das sich aus den nächsthöheren Elektronenniveaus der Kationen zusammensetzt und infolge der Entartung dieser Niveaus (im Falle von einem Elektron im *s*-Zustand einfache Spinentartung) zu einem kontinuierlichen Band auseinandergezogen ist. Damit die Entfernung zwischen diesen zwei Niveaus groß sein soll, muß die Differenz zwischen der Ionisierungsspannung des Kations und der Elektronenaffinitätsenergie des Anions klein, im Verhältnis zu dem auf ein Ionenpaar fallenden Anteil der elektrostatischen Gitterenergie sein.

[1]) Vgl. B. Gudden, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. XIII, S. 223, 1934; A. F. Joffé, Semi-conducteur électroniques. I. Actualités scientifiques et industrielles Nr. 202.

Sind dagegen diese zwei Größen nicht sehr verschieden, so liegt das höchste mit Elektronen besetzte Niveau des Anions nur kaum unter dem Kontinuum des Kations (Fig. 2). In diesem Falle werden schon kleine thermische Anregungen oder Gitterfehler dazu genügen, daß Elektronen in das Kontinuum übergehen können. Dieser Fall wird bei Kristallen kaum von dem zu unterscheiden sein, in dem das elektronenbesetzte Niveau des Anions in das Kontinuum des Kations fällt (Fig. 3) und der Stoff zu einem typischen metallischen Elektronenleiter wird. Die Leitfähigkeit muß im Falle der Fig. 2 mit zunehmender Temperatur bis zu einem gewissen Grade ebenfalls zunehmen, weil dadurch mehr Elektronen in das Kontinuum angeregt werden[1]), dagegen muß die Leitfähigkeit im Falle der Fig. 3 mit zunehmender Temperatur abnehmen, wie das bei Metallen der Fall ist. Bei Ionenkristallen ist es aber wegen der Unreinheit des Materials, Kristallbaufehler usw. meistens kaum möglich, zwischen den zwei Fällen zu unterscheiden.

Nach einer anderen Betrachtungsweise ist die Leitfähigkeit desto größer, je polarisierbarer das Anion ist, weil erstens je kleiner die Elektronenaffinitätsenergie ist, also je höher das Niveau des Anions liegt, desto größer die Polarisierbarkeit desselben ist, da die Eigenfrequenzen in der quantentheoretischen Formel der Polarisierbarkeit im Nenner stehen. Zweitens wird infolge der Polarisation des Anions unter der Wirkung der umgebenden Kationen, die Bindung des äußersten Elektrons noch weiter geschwächt, das Elektronenniveau also weiter erhöht. Ein Teil der Polarisationsenergie bleibt sogar in den höchstsymmetrischen Typen erhalten, weil die Feldstärken der Kationen sich nur im Mittelpunkt des Anions genau aufheben. Je polarisierbarer die Ionen aber sind, energetisch desto vorteilhafter werden die Typen kleinerer Symmetrie sein, weil die Polarisationsenergie desto mehr den Verlust eines Teiles der elektrostatischen Gitterenergie wird überkompensieren können. Daraus folgt, daß mit abnehmender Symmetrie des Gitters die Elektronenleitfähigkeit bis zu einem gewissen Grade eine immer häufigere Erscheinung wird.

Anschaulich ausgedrückt können wir sagen, daß ein Ionenkristall sich desto mehr von einem Isolator entfernt, je mehr infolge der großen Polarisierbarkeit der Ionen die Elektronenwolken derselben zu einer kontinuierlichen Ladungsverteilung zusammenfließen, die Elektronen also die Zugehörigkeit zu einem Ion verlieren. Wenn aber die Polarisierbarkeit so groß wird, daß ein Schichten- oder Molekülgitter am stabilsten ist, verschwindet die Elektronenleitfähigkeit wieder, weil in diesem Falle das

[1]) H. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1931; R. H. Fowler, ebenda **140**, 505, 1933; **141**, 56, 1933.

Kation die Wolke des Anions zwar sehr stark zu sich hinüberzieht, dagegen aber von anderen Kationen ganz entfernt, so daß die kontinuierliche Ladungsverteilung wieder unterbrochen wird. Anders ausgedrückt bilden Kation und Anion jetzt zusammen ein abgeschlossenes System, in dem das fragliche Elektron in einem nichtentarteten Niveau untergebracht ist (Fig. 4). Dieses durch van der Waalssche Kräfte zusammengehaltene Gitter ist also wieder ein Isolator.

§ 2. Die Polarisationsenergie im Kristallgitter.

Um einen besseren Einblick in die hier auftretenden Verhältnisse zu erreichen, müssen wir in den bei binären Verbindungen vorkommenden verschiedenen Gittertypen die Polarisationsenergien irgendwie miteinander vergleichen können. Die Störungsenergie zweiter Ordnung infolge eines elektrischen Feldes ist

$$W = \sum_{s'}{}' \frac{|H_1(ss')|^2}{h\,\nu(s's)}, \tag{1}$$

wo $H_1(ss) = \int \psi_s e V \psi_{s'}^* \mathrm{d}\tau$ die nach den Eigenfunktionen gemittelte Störungsfunktion ist. s bedeutet die Gesamtheit der einen Zustand charakterisierenden Quantenzahlen. (1) können wir bekannterweise folgendermaßen umformen:

$$W = \frac{H_1^2(ss) - |H_1(ss)|^2}{h\bar{\nu}}, \tag{2}$$

wo jetzt $H_1^2(ss) = \int \psi_s e^2 V^2 \psi_s^* \mathrm{d}\tau$ ist. $\bar{\nu}$ bedeutet einen Mittelwert der Frequenzen, den wir in großer Annäherung aus der Formel der gewöhnlichen Polarisation entnehmen können, wenn wir dort dieselbe Umformung durchführen. Dieselbe lautet:

$$\alpha = \sum_{s'} \frac{2\,|P(ss')|^2}{h\,\nu(ss')} = \frac{2\,P^2(ss)}{h\,\bar{\nu}}, \tag{3}$$

wo

$$P(ss') = \int \psi_s e z \psi_{s'}^* \mathrm{d}\tau \quad \text{und} \quad P^2(ss) = \int \psi_s e^2 z^2 \psi_s^* \mathrm{d}\tau$$

ist. Da α bekannt ist und $P^2(ss)$ berechenbar ist, wenn wir die Elektronenverteilung im Grundzustande kennen, so können wir aus (3) $\bar{\nu}$ berechnen. $H_1(ss)$ verschwindet in (2), wenn wir das Potential nach Kugelfunktionen entwickeln, weil

$$\int_0^\pi P_n(\cos\vartheta)\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta = 0,$$

wenn $n \neq 0$ ist. $n = 0$ wird aber in unseren Reihenentwicklungen nicht vorkommen. Das Problem der Berechnung der Polarisationsenergie reduziert

sich also auf die Berechnung von $H_1^2\,(ss)$, das wir im Falle von edelgasähnlichen Ionen folgendermaßen schreiben können:

$$H_1^2\,(ss) = e^2 \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} |R(\varrho)|^2 V^2 \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta \,\mathrm{d}\varphi \,\varrho^2 \,\mathrm{d}\varrho, \tag{4}$$

wo $|R(\varrho)|^2$ die von allen Elektronen herrührende radiale Dichteverteilung bedeutet. Dieselbe kann man nach den Methoden von Hartree oder Thomas und Fermi als bekannt betrachten, so daß wir nur den zweiten Faktor

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} V^2 \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta \,\mathrm{d}\varphi \tag{5}$$

berechnen müssen. V bedeutet das von den übrigen Ionen herrührende elektrostatische Potential in der Nähe des fraglichen Ions,

$$V = \sum_{i=1}^{m} V_i = \sum_{i=1}^{m} \left(\frac{1}{\sqrt{\delta_i^2 + \varrho^2 - 2\,\delta_i \varrho \cos\vartheta_i}} - \frac{1}{\delta_i} \right)$$
$$= \sum_{i=1}^{m} \sum_{n=1}^{\infty} P_n(\cos\vartheta_i) \frac{\varrho^n}{\delta_i^{n+1}}. \tag{5a}$$

Hier bedeutet m die Zahl der Nachbarn. Die Ionenladung setzen wir gleich Eins, um nicht den Faktor e überall hinschreiben zu müssen.

§ 3.

Unser Ziel ist jetzt (5) im Falle der bei binären Verbindungen vorkommenden Gittertypen zu berechnen.

a) Der NaCl- *und der* CsCl-*Typ.* Im Steinsalztyp betrachten wir zuerst die sechs unmittelbaren Nachbarn des Ions (Fig. 5) und entwickeln das Potential derselben nach Kugelfunktionen.

$$V = \sum_{i=1}^{6} V_i = \sum_{i=1}^{6} \left(\frac{1}{\sqrt{\delta^2 + \varrho^2 - 2\,\delta \varrho \cos\vartheta_i}} - \frac{1}{\delta} \right)$$
$$= \frac{1}{\delta} \sum_{i=1}^{6} \sum_{n=1}^{\infty} P_n(\cos\vartheta_i) \left(\frac{\varrho}{\delta} \right)^n. \tag{6}$$

δ bedeutet hier die Entfernung von zwei Ionen verschiedenen Vorzeichens, ϱ die Entfernung des fraglichen Punktes vom Mittelpunkt des Ions und ϑ_i den Winkel, den ϱ mit der Verbindungsgeraden des betrachteten Ions mit dem i-ten Nachbarn einschließt. Die P_n bedeuten die gewöhnlichen und nichtnormierten Kugelfunktionen. Da im Steinsalztyp immer zwei Ionen gleichen Vorzeichens sich gegenüberliegen, so verschwindet jede ungerade Kugelfunktion. Die erste herausfallende Funktion P_1 würde der Polarisationsenergie im homogenen Felde entsprechen. Zur Berechnung der

Glieder, die von den übrigen Kugelfunktionen herrühren, führen wir nach der gewohnten Methode ein Polarkoordinatensystem ein und setzen

$$\cos\vartheta_1 = \cos\vartheta,$$
$$\cos\vartheta_2 = \sin\vartheta\cos\varphi,$$
$$\cos\vartheta_3 = \sin\vartheta\sin\varphi,$$

und entsprechend die anderen drei mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die von einem gegenüberliegenden Paar herrührenden zwei Kugelfunktionen gleicher Ordnung können wir einfach addieren, da nur gerade Funktionen vorkommen. Bei der Berechnung von $\int\int\left[2\sum_{i=1}^{3} P_n(\cos\vartheta_i)\right]^2 \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi$ kommen dann erstens drei reine Quadrate vor, deren Integral gleich dem Quadrat des Normierungsfaktors der Kugelfunktionen multipliziert mit 2π ist, der letztere Faktor rührt von der Integration nach der zweiten Winkelkoordinate her. Also

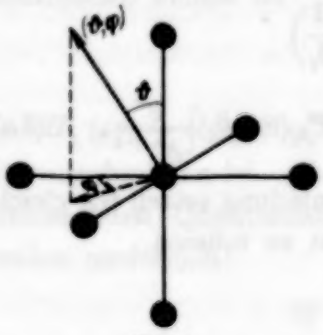


Fig. 5.

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sum_{i=1}^{3}\left(2\,P_n(\cos\vartheta_i)\right)^2\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi = 4\cdot 3\cdot\frac{2}{2n+1}\,2\pi. \tag{7}$$

Außerdem kommen noch sechs bilineare Glieder zwischen den verschiedenen Ionenpaaren vor, da aber dieselben alle gleich sind, so genügt es, eines zu berechnen. Um die Rechnungen zu vereinfachen, wählen wir zur Auswertung das Integral

$$\int\int P_n(\cos\vartheta)\,P_n(\sin\vartheta\cos\varphi)\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi, \tag{8}$$

hier setzen wir noch $\cos\vartheta = x$. Nach einem bekannten Satze bei den Kugelfunktionen ist

$$\int_{-1}^{+1} P_n(x)\,x^m\,\mathrm{d}x = 0, \quad \text{wenn} \quad m < n, \tag{9}$$

also interessieren uns nur diese Glieder in der zweiten Kugelfunktion von (8), in denen x^n vorkommt. Denselben Gedankengang können wir auch wiederholen, wenn es sich um das Quadratintegral einer Kugelfunktion handelt, so daß in (8) das erwähnte Glied nach $\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta$ integriert einfach das Quadrat des Normierungsfaktors gibt, also

$$\int\int P_n(x)\,P_n(\sqrt{1-x^2}\cdot\cos\varphi)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}\varphi = (-1)^{n/2}\frac{2}{2n+1}\int_0^{2\pi}\cos^n\varphi\,\mathrm{d}\varphi. \tag{10}$$

Das Vorzeichen hängt davon ab, auf welche Potenz $\sqrt{1-x^2}$ erhoben wird, darum haben wir noch den Faktor $(-1)^{n/2}$ hinzugefügt. Wenn wir noch das Integral in (10) berechnen, so erhalten wir endlich

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left[\sum_{i=1}^{6} P_n(\cos\vartheta_i)\right]^2 \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi = 2^2\cdot 3\,\frac{2}{2n+1}\left\{1+(-1)^{n/2}\frac{(n-1)(n-3)\cdots 1}{n(n-2)\cdots 2}\cdot 2\right\}2\pi. \qquad (11)$$

Aus dieser Formel ist zu ersehen, daß auch das von $n=2$ herrührende Glied verschwindet, $n=3$ verschwindet wiederum, weil es ungerade ist, so daß im Steinsalztyp nur die von der vierten Kugelfunktion herrührenden Glieder übrigbleiben. Es fragt sich noch, ob nicht auch bilineare Glieder zwischen Kugelfunktionen mit verschiedenen Indizes vorkommen. Wenn sie zu demselben Ionenpaar gehören, verschwindet ihr Integral eben wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen, gehören sie dagegen einzeln zu verschiedenen Paaren, so verschwindet wiederum ihr Integral infolge von (9). Unser Endresultat ist also:

$$\iint V^2\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi = \frac{12}{\delta^3}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{4\pi}{2n+1}\left\{1+(-1)^{n/2}\,\frac{(n-1)(n-3)\cdots 1}{n(n-2)\cdots 2}\,2\right\}\left(\frac{\varrho}{\delta}\right)^{2n}. \qquad (12)$$

Im CsCl-Typ können wir wegen den komplizierteren Winkelverhältnissen nicht eine so einfache Formel wie (12) herleiten, sondern müssen die den verschiedenen Kugelfunktionen entsprechenden Glieder einzeln berechnen. Die von den ungeraden Kugelfunktionen herrührenden Glieder verschwinden aber wieder, da wir auch hier Paare von einander gegenüberliegenden Ionen gleichen Vorzeichens haben. Die erste Funktion, mit der wir uns beschäftigen müssen, ist also

$$P_2 = \tfrac{3}{2}x^2 - \tfrac{1}{2}. \qquad (13)$$

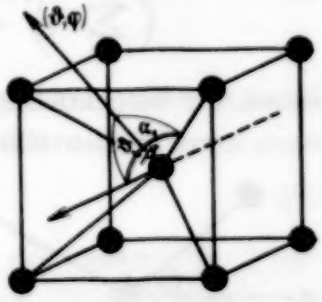


Fig. 6.

$x=\cos\alpha_i$ entnehmen wir aus der Fig. 6. Die den vier Ionenpaaren entsprechenden Winkel bezeichnen wir mit α_1, α_2, α_3 und α_4. Außerdem bedeutet β den Winkel, den die Normale einer Würfelfläche mit einer Raumdiagonale des Würfels einschließt. ϑ ist der Neigungswinkel einer beliebigen Richtung und der erwähnten Normale und φ der dem Seitenwinkel α_1 gegen-

überliegende Kantenwinkel. Mit Hilfe des Seitencosinussatzes des sphärischen Dreiecks erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned}
\cos\alpha_1 &= \cos\beta\cos\vartheta + \sin\beta\sin\vartheta\cos\varphi,\\
\cos\alpha_2 &= \cos\beta\cos\vartheta + \sin\beta\sin\vartheta\cos(90^0+\varphi),\\
\cos\alpha_3 &= \cos\beta\cos\vartheta + \sin\beta\sin\vartheta\cos(180^0-\varphi),\\
\cos\alpha_4 &= \cos\beta\cos\vartheta + \sin\beta\sin\vartheta\cos(90^0-\varphi).
\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Diese Cosinus setzen wir in

$$\sum_{i=1}^{4} P_2(\cos\alpha_i) = \tfrac{3}{2}\sum_{i=1}^{4}\cos^2\alpha_i - \tfrac{4}{2} \tag{15}$$

ein und erhalten mit den aus der Fig. 6 folgenden Werten $\cos\beta = 1/\sqrt{3}$ und $\sin\beta = \sqrt{\frac{2}{3}}$

$$\sum_{i=1}^{4} P_2(\cos\alpha_i) = \tfrac{3}{2}\left\{\tfrac{4}{3}\cos^2\vartheta + 2\,\tfrac{2}{3}\sin^2\vartheta\right\} - 2 = 0.$$

Die von der zweiten Kugelfunktion herrührenden Glieder sind also wieder identisch gleich Null, außerdem verschwinden auch die von P_3 herrührenden Glieder, da P_3 eine ungerade Funktion ist, so daß das erste nichtverschwindende Glied P_4 enthält.

Im NaCl- und CsCl-Typ beginnt also die Reihenentwicklung der Polarisationsenergie mit der vierten Kugelfunktion, das davon herrührende Glied ist aber sehr klein, da es nach (5a) mit der zehnten Potenz der Gitterkonstante umgekehrt proportional ist. Daraus ist auch zu ersehen, daß die Wirkung der übrigen Nachbarn sicher zu vernachlässigen ist.

b) Der Zinkblende- und Wurtzittyp. Im Zinkblendetyp ist jedes Ion von vier Ionen entgegengesetzten Vorzeichens tetraedrisch umgeben. Zur Berechnung von

$$\left(\sum_{i=1}^{4} V_i\right)^2 = \left\{\frac{1}{\delta}\sum_{i=1}^{4}\sum_{n=1}^{\infty} P_n(\cos\alpha_i)\left(\frac{\varrho}{\delta}\right)^n\right\}^2 \tag{16}$$

müssen wir berücksichtigen, daß jetzt die von den ungeraden Kugelfunktionen herrührenden Glieder nicht mehr verschwinden, weil es mehr keine einander gegenüberliegende Paare gibt, nur das erste Glied $n = 1$ in (16) verschwindet, weil es dem homogenen Felde entsprechen würde. Zur Berechnung des von der zweiten Kugelfunktion herrührenden Gliedes wenden wir wieder den Cosinussatz an (Fig. 7). ϑ bedeutet den Winkel, den eine Gerade

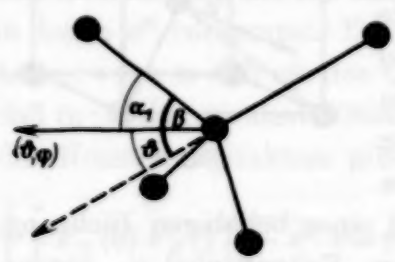


Fig. 7.

mit der Verlängerung der Verbindungsgeraden eines Nachbarions mit dem Zentralion einschließt. α_1, α_2 und α_3 sind die Winkel zwischen der fraglichen Geraden und den Verbindungsgeraden der übrigen Nachbarionen mit dem Zentralion. α_4 ist gleich $180^0 - \vartheta$, und φ ist der dem Seitenwinkel α_1 gegenüberliegende Kantenwinkel. Daraus erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \cos\alpha_1 &= \cos\beta\cos\vartheta + \sin\beta\sin\vartheta\cos\varphi, \\ \cos\alpha_2 &= \cos\beta\cos\vartheta + \sin\beta\sin\vartheta\cos(120^0 - \varphi), \\ \cos\alpha_3 &= \cos\beta\cos\vartheta + \sin\beta\sin\vartheta\cos(240^0 - \varphi), \\ \cos\alpha_4 &= -\cos\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

β ist der Winkel, den die Symmetrieachse des Tetraeders mit einer Verbindungsgeraden des Zentralions mit einem Nachbarion einschließt.

$$\beta = 70^0\,32', \quad \cos\beta = \tfrac{1}{3} \quad \text{und} \quad \sin\beta = \frac{2\cdot\sqrt{2}}{3}.$$

Mit Hilfe von (17) erhalten wir

$$\sum_{i=1}^{4} P_2(\cos\alpha_i) = \tfrac{3}{2}\left\{3\cos^2\beta\cos^2\vartheta + \tfrac{3}{2}\sin^2\beta\sin^2\vartheta + \cos^2\vartheta\right\} - 2 = 0. \tag{18}$$

Das von P_2 herrührende Glied in der Reihenentwicklung der Polarisationsenergie verschwindet also auch im Zinkblendetyp.

Zur Berechnung des von

$$P_3 = \tfrac{1}{2}(5x^3 - 3x) \tag{19}$$

herrührenden Gliedes in (16) ist es mathematisch einfacher, gleich

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left[\sum_{i=1}^{4} P_3(\cos\alpha_i)\right]^2 \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi \tag{20}$$

zu berechnen. In (20) kommen vier reine Quadrate vor, deren Integral nach den Normierungsbedingungen der Kugelfunktionen gleich

$$4\cdot\tfrac{2}{7}\cdot 2\pi \tag{21}$$

ist. Außerdem enthält (20) 12 bilineare Glieder, die wieder alle untereinander gleich sind. Zur Berechnung eines dieser Glieder müssen wir

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} P_3(-\cos\vartheta)\,P_3\left(\frac{1}{3}\cos\vartheta + \frac{2\sqrt{2}}{3}\sin\vartheta\cos\varphi\right)\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi \tag{22}$$

auswerten. Bei der Durchführung dieser Integration entstehen wieder dieselben Vereinfachungen wie im analogen Falle beim NaCl-Typ und als Resultat erhalten wir

$$\tfrac{2}{7}\,2\pi\,\tfrac{11}{17}. \tag{23}$$

Aus (21) und (23) erhalten wir endlich

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\Big[\sum_{i=1}^{4} P_3(\cos\alpha_i)\Big]^2 \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi = \tfrac{2}{7}\,2\pi\,\{4+12\,\tfrac{11}{17}\}. \tag{24}$$

Beim Zinkblendetyp ist also das erste nichtverschwindende Glied in der Entwicklung der Polarisationsenergie das, welches von der dritten Kugelfunktion herrührt.

Die zwischen Kugelfunktionen verschiedener Laufzahl auftretenden bilinearen Glieder verschwinden wieder, das kann man ebenso beweisen, wie das beim NaCl-Typ geschehen ist.

Bei dem Wurtzittyp sind die Tetraeder nur mehr angenähert symmetrisch. Die Abweichungen von der Symmetrie sind aber sehr gering, so daß unsere obigen Betrachtungen in großer Annäherung auch auf den Wurtzittyp anwendbar sind. Die Abweichung von der Symmetrie verursacht nur, daß das von P_2 herrührende Glied und auch bilineare Glieder zwischen P_2 und den übrigen Kugelfunktionen auftreten werden. Die numerischen Faktoren derselben müssen aber wegen der geringen Abweichung von der Symmetrie sehr klein sein.

c) Der Nickelarsenidtyp. Im NiAs-Typ ist ein Ion von sechs Nachbarn entgegengesetzten Vorzeichens so umgeben, daß dieselben sich in den Eckpunkten eines symmetrischen dreiseitigen Prismas befinden (Fig. 8).

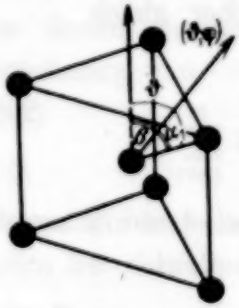


Fig. 8.

Bei der Auswertung von

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\Big(\sum_{i=1}^{6} V_i\Big)^2 \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi$$

$$= \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\Big\{\frac{1}{\delta}\sum_{i=1}^{6}\sum_{n=1}^{\infty} P_n(\cos\alpha_i)\Big(\frac{\varrho}{\delta}\Big)^n\Big\}^2 \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi \tag{25}$$

ist wieder unmittelbar einzusehen, daß das dem homogenen Felde entsprechende Glied verschwindet. Das erste Glied, mit dem wir uns beschäftigen müssen, rührt also von P_2 her. ϑ und φ bedeuten wieder nach der Figur die Winkelkoordinaten einer Geraden, die durch das Symmetriezentrum des Prismas geht, α_1 ist der Winkel, den diese Gerade mit der Ver-

bindungsgerade des Zentralions mit einem Nachbarn einschließt und β der Winkel zwischen dieser Verbindungsgeraden und der geometrischen Achse des Prismas. Mit Hilfe des Seitencosinussatzes erhalten wir wieder

$$\left.\begin{aligned} \cos\alpha_1 &= \cos\beta\cos\vartheta + \sin\beta\sin\vartheta\cos\varphi \\ \text{und analog}\quad \cos\alpha_2 &= \cos\beta\cos\vartheta + \sin\beta\sin\vartheta\cos(120^0 - \varphi), \\ \cos\alpha_3 &= \cos\beta\cos\vartheta + \sin\beta\sin\vartheta\cos(120^0 + \varphi), \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

wo α_2 und α_3 die Winkel mit den anderen zwei oberen Nachbarn bedeuten. Aus (26) folgt

$$\sum_{i=1}^{3} P_2(\cos\alpha_i) = \tfrac{3}{2}\left\{3\cos^2\beta\cos^2\vartheta + \tfrac{3}{2}\sin^2\beta\sin^2\vartheta\right\} - \tfrac{3}{2} \tag{27}$$

und derselbe Ausdruck für die unteren drei Nachbarn.

Aus Fig. 8 erhalten wir für β

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{2}{\sqrt{3}}\,\frac{a}{c}, \tag{28}$$

wo c die Höhe des Prismas und a die Länge einer Kante des symmetrischen Dreiecks bedeutet. Damit (27) verschwindet, müßte $\sqrt{2}\,a = \sqrt{3}\,c$ sein. Ein wegen der Raumausfüllung der Ionen ganz unmögliches Resultat. Im Nickelarsenidtyp rührt also das erste nichtverschwindende Glied in der Reihenentwicklung der Polarisationsenergie von der zweiten Kugelfunktion her.

Bei unserer Herleitung haben wir angenommen, daß das fragliche Ion sich tatsächlich im geometrischen Mittelpunkt des Prismas befindet, also daß die Anordnung der Raumgruppe D^4_{6h} entspricht. Ist aber das nicht der Fall, hat also die Konfiguration nur die Symmetrie von C^4_{6v}, das bedeutet, daß das Zentralion in der Richtung der Symmetrieachse etwas verschoben ist, dann wird auch das von P_1 herrührende Glied mit einem kleinen numerischen Faktor auftreten. Der Zahlenwert von (27) ist nicht angebbar, weil das Verhältnis von a und c keine den Typ charakterisierende Konstante ist. Meistens ist jedoch die Anordnung der Ionen von einer hexagonalen Kugelpackung nicht sehr verschieden. In diesem Falle müßte

$$a = \tfrac{1}{2}\sqrt{\tfrac{3}{2}}\cdot c$$

und $\operatorname{tg}\beta = 1/\sqrt{2}$ sein. Daraus erhalten wir

$$\int\int\left[\sum_{i=1}^{3} P_2(\cos\alpha_i)\right]^2 \sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi = \tfrac{2}{5}\pi.$$

d) Das Schichten- und Molekülgitter. Im Molekülgitter bilden zwei Ionen entgegengesetzten Vorzeichens ein festeres Gebilde, eine Molekel, die miteinander nur durch van der Waalssche und ähnliche Kräfte zusammengehalten werden. Ebenso wie bei Gasmolekeln bleibt auch hier die dem homogenen Felde entsprechende Polarisationsenergie erhalten. Das bedeutet, daß in der Reihenentwicklung (5a) schon das von P_1 herrührende Glied einen endlichen Wert hat. Im Schichtengitter sind die Verhältnisse ganz analog, da eine Schicht von gegebenem Vorzeichen von einer Seite immer näher zu einer Schicht entgegengesetzten Vorzeichens ist. Daraus folgt, daß die von P_1 herrührenden Glieder nicht verschwinden.

Zusammenfassend können wir sagen: Bei der Reihenentwicklung der Polarisationsenergie nach Kugelfunktionen bleibt im NaCl- und CsCl-Typ nur das von der vierten Kugelfunktion herrührende Glied, im Zinkblende- und Wurtzittyp das von der dritten, im NiAs-Typ das von der zweiten und endlich im Molekül- und Schichtengitter auch das von der ersten Kugelfunktion herrührende Glied in der Reihenentwicklung.

Die Glieder der Polarisationsenergie, welche die verschiedenen Kugelfunktionen enthalten, nehmen mit wachsender Ordnungszahl derselben sehr schnell ab. Nach (5a) wird nämlich bei der Berechnung von V^2 in dem von der n-ten Kugelfunktion herrührendem Gliede ϱ^{2n} nach der Ladungsverteilung integriert und dann mit δ^{2n+2} dividiert. Mit wachsendem n verschiebt sich aber das Maximum von $\varrho^{2n}|R(\varrho)|^2\varrho^2 d\varrho$ im Integrationsgebiet sehr schnell nach außen, wo die Ladungsdichte exponentiell abnimmt.

Bis jetzt haben wir in unseren Betrachtungen immer angenommen, daß die Nachbarn des fraglichen Ions, dessen Polarisierbarkeit wir berechnen wollen, Punktladungen sind. Das ist aber nur in einer gewissen Annäherung der Fall, weil sich ja die Elektronenwolken der Ionen überdecken und darum Teile derselben einer nicht mehr ganz abgeschirmten, also erhöhten Kernladung ausgesetzt sind. Besonders die lockere Wolke des Anions, dessen Polarisierbarkeit bei der Berechnung der Deformationsenergie die Hauptrolle spielt, wird tief in die Wolken der Kationen eindringen[1]). Darum müssen wir unser Potential mit einem Überdeckungsglied ergänzen und erhalten

$$V = \sum_{i=1}^{m}\left[\frac{1}{\sqrt{\delta^2+\varrho^2-2\delta\varrho\cos\vartheta_i}} - \frac{1}{\delta} + v(\vartheta_i,\varrho)\right], \qquad (29)$$

wo $v(\vartheta_i\varrho)$ das von der Eindringung der Elektronenwolke des Anions in die des Kations herrührende Potential ist. Besonders im NaCl- und CsCl-Typ, in denen das erste Glied von (29) sehr klein ist, ist dieses Potential

[1]) Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **90**, 693, 1934.

von Bedeutung und kann zur Erklärung der bei diesen Typen beobachteten Ionenverfestigung herangezogen werden[1]). Aber auch in den übrigen Typen kann das zweite Glied in (29) nicht ganz vernachlässigt werden, auch schon darum nicht, weil wir zur Berechnung der Polarisationsenergie V^2 benötigen und darum außer dem Quadrat vom zweiten Gliede, auch ein bilineares Glied vorkommt. Es sei noch erwähnt, daß im NaCl- und CsCl-Typ die Polarisationsenergie fast ausschließlich vom zweiten Gliede in (29) herrührt.

§ 4. Die Gitterenergie.

Nach den vorangehenden Rechnungen kann man die Bedeutung der Polarisationsenergie bei der Berechnung der Gitterstabilität wenigstens in qualitativer Hinsicht übersehen. Bei Ionenkristallen spielt die elektrostatische Energie der punktförmig gedachten Ionen die Hauptrolle. Außer der Polarisationsenergie kommen noch andere Anteile der Gitterenergie hinzu, wie die Fermi-Abstoßung und die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronenwolken, die van der Waalsschen Kräfte usw. Dieselben sind aber in den verschiedenen Gittertypen ihrem Wesen nach nicht verschieden, da sie ja meistens auf die Wechselwirkung von einem Ionenpaar zurückführbar sind, ohne daß man die Lage der übrigen Ionen berücksichtigen müßte. Bei den van der Waalsschen Kräften sei es noch hervorgehoben, daß dieselben einfach additiv sind; außerdem machen sie einen relativ kleinen Bruchteil der Gitterenergie aus, abgesehen von den Molekülgittern. Alles das spricht dafür, daß bei der Wahl des Gittertyps die Summe der elektrostatischen Gitterenergie und der Polarisationsenergie ausschlaggebend sein wird, und zwar je größer die letztere ist, desto ungünstiger kann ein stabiles Gitter in der Hinsicht der elektrostatischen Energie sein. Damit wollen wir jedoch nicht behaupten, daß den anderen Energieanteilen in dieser Hinsicht keine Bedeutung zukommt. Außerdem ist auch noch das Größenverhältnis der Ionen von Bedeutung[2]).

§ 5. Anwendungen.

Im CsCl- und NaCl-Typ ist nach der Tabelle 1 die Madelungsche Zahl und damit die elektrostatische Gitterenergie am größten, dementsprechend die Polarisationsenergie nach unseren Rechnungen am kleinsten. Den Unterschied zwischen der Stabilität des NaCl- und CsCl-Typs bei

---

[1]) Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **94**, 655, 1935. — [2]) Vgl. z. B. M. C. Neuburger, Kristallchemie der anorganischen Verbindungen. Stuttgart, F. Encke, 1933.

verschiedenen Stoffen haben Born und Mayer[1]) mit Hilfe der van der Waalsschen Kräfte erklärt. In diesen zwei Typen ist es erlaubt, zur elektrostatischen Energie die Polarisationsenergie einfach zu addieren[2]), da die letztere eine nur höchstens 10%ige Korrektion der ersteren ist. Die Alkalihalogenide, die in den genannten zwei Typen kristallisieren, sind tatsächlich alle Isolatoren und sind durchsichtig, wie das theoretisch zu erwarten war.

Tabelle 1. Madelungsche Konstanten nach F. Hund[3]).

Gittertyp	M
Caesiumchloridtyp	1,763
Steinsalztyp	1,748
Nickelarsenidtyp $\frac{c}{a} = 1{,}80$.	1,735
$\frac{c}{a} = 1$.	1,51
$\frac{c}{a} = 1{,}63$.	1,73
$\frac{c}{a} = 2$.	1,72
Zinkblendetyp	1,638
Wurtzittyp	1,641

Die im NaCl-Typ kristallisierenden Oxyde sind ebenfalls Isolatoren, nur die Sulfide, von denen das bekannteste Beispiel der Bleiglanz PbS ist, sind metallisch. Das rührt davon her, daß das O^{--}-Ion viel weniger polarisierbar und außerdem auch viel kleiner als das S^{--}-Ion ist. Die Polarisationsenergie beim S^{--} wird dadurch noch weiter erhöht, daß es sehr groß ist und darum tief in die Wolke des Kations eindringt, wodurch die vom zweiten Gliede in (29) herrührende Polarisationsenergie, die im NaCl- und CsCl-Typ allein von Bedeutung ist (beim KCl ist z. B. die von dem ersten Gliede herrührende Energie um eine Größenordnung kleiner), noch größer wird. Eine weitere interessante Beobachtung ist, daß das Ag-Ion ein Gitter viel stärker kontrahiert als das gleich große Na-Ion[4]). Diese Erscheinung wird auch damit zusammenhängen, daß sich in der Wolke des Ag-Ions die Feldstärke wegen der größeren Elektronendichte viel schneller ändert und darum wieder das zweite Glied in (29) größer wird. Doch können in diesem Falle auch die van der Waalsschen Kräfte mitspielen. In bester Übereinstimmung mit der im NaCl- und CsCl-Typ gefundenen ganz kleinen Polarisationsenergie ist es, daß man eben in diesen Typen Ionenradien definieren kann, aus denen sich die Gitterkonstante einer Verbindung in großer Annäherung berechnen läßt.

---

[1]) M. Born u. J. E. Mayer, ZS. f. Phys. **75**, 1, 1932. — [2]) Th. Neugebauer u. P. Gombás, ebenda **89**, 480, 1934; Th. Neugebauer, ebenda **90**, 693, 1934; P. Gombás, ebenda **92**, 796, 1934. — [3]) F. Hund, ebenda **94**, 11, 1935. — [4]) Vgl. W. Biltz, l. c. S. 136.

Im Zinkblende- und Wurtzittyp ist die Madelungsche Zahl (Tabelle 1) kleiner und die Polarisationsenergie, da schon das P_3 enthaltende Glied auftritt, viel größer als im vorigen Falle. Darum ist es mehr nicht gerechtfertigt, hier zu der mit Hilfe der Vorstellung von Punktladungen berechneten elektrostatischen Gitterenergie die Polarisationsenergie einfach zu addieren, denn erstens ist hier die Polarisationsenergie, besonders im Falle von mehrwertigen Ionen, schon so groß, daß dieselbe nach der für Alkalihalogenide entwickelten Methode überhaupt nicht berechenbar ist. Dazu müssen wir nur bedenken, daß im inhomogenen Felde ein Ladungselement infolge der Polarisation an so einem Orte verschoben wird, wo die Feldstärke größer ist, daraus folgt eine zusätzliche Verschiebung usw. Die Formeln würden dagegen nur das erste Glied dieser Reihe geben. Außerdem müssen wir auch das infolge von (29) in V^2 auftretende bilineare Glied berücksichtigen, das kaum in genügender Näherung berechenbar sein wird. Vielmehr ist in diesen zwei Gittertypen die Zugehörigkeit eines Elektrons zu einem Ion infolge der starken Polarisationserscheinungen teilweise oder ganz verloren gegangen. Zweitens wird eben infolge der Polarisation die elektrostatische Gitterenergie kleiner, weil ja dieselbe die Ionenladungen teilweise ausgleicht. Das wird besonders bei den aus mehrfachen Ionen aufgebauten Stoffen der Fall sein, weil mit wachsender Ladung auch das Quadrat der Feldstärke und auch die Polarisierbarkeit des Anions sehr schnell zunimmt. In vielen hierhergehörenden Fällen wäre es schon richtiger, von der homöopolaren Bindung auszugehen, doch beeinflußt das unsere qualitativen Betrachtungen nicht.

Dieser Tatbestand erklärt auch den Langmuirschen Isosterismus in diesem Typ. Danach haben Kristalle, die gleiche Gesamtelektronenzahl der Komponenten und folglich auch gleiche Summe der Kernladungen und außerdem gleiche Anordnung der Rumpfelektronen haben, die gleiche Gitterkonstante. Goldschmidt[1]) hat viele Beispiele bezüglich dieses Isosterismus im Zinkblende- und Wurtzittyp angegeben, von denen das bekannteste der von der Reihe Cu Br, Zn S, Ga As und Ge Ge ist, bei denen sich der Abstand der Ionen ungleichen Vorzeichens nur von 2,46 bis 2,44 Å ändert. Diese Erscheinung erklärt eben die große Polarisationsenergie sehr schön, da es ja danach fast nichts mehr ausmacht, zu welchem Ion ein Elektron ursprünglich gehörte. Am Ende vieler solcher Reihen steht schon ein Metall, was wieder ein Beispiel dafür ist, daß die Polarisation der Übergang von der heteropolaren zur homöopolaren Bindung ist. Es

[1]) V. M. Goldschmidt, ZS. f. Elektrochem. **34**, 459, 1928; vgl. auch M. C. Neuburger, l. c. S. 66.

ist interessant, mit den hier gefundenen Verhältnissen zu vergleichen, daß bei analogen Reihen, die im NaCl-Typ kristallisieren, einer Erhöhung der Ionenladung um eine Einheit eine beiläufige 10%ige Kontraktion entspricht[1]), von einem Isosterismus also keine Rede sein kann, in bester Übereinstimmung mit dem Befunde, daß im NaCl-Typ die Polarisationsenergie sehr klein ist. Es sei noch erwähnt, daß im Zinkblende- und Wurtzittyp nach der Erfahrung nicht mehr den einzelnen Ionenradien, sondern den Entfernungen von zwei Ionen entgegengesetzten Vorzeichens eine reale Bedeutung zukommt.

Die Elektronenleitfähigkeit nimmt auch in den von Goldschmidt angegebenen Reihen mit wachsender Ionenladung zu. Die am Anfang der Reihe stehenden Stoffe sind meistens Isolatoren und sind durchsichtig oder durchscheinend, dann kommen Halbmetalle und am Ende der Reihe stehen oft typische Metalle. Nach Grimm und Sommerfeld[2]) kristallisieren nur solche Stoffe in diesem Typ, die zusammen acht Valenzelektronen haben und bei denen die Kernladungen des Kations und des Anions der Form $Z + n$ und $Z - n$ genügen.

Nach Tabelle 1 ist die Madelungsche Konstante im Wurtzittyp etwas größer und nach unseren Rechnungen die Polarisationsenergie ebenfalls größer, da infolge der kleinen Unsymmetrie auch die übrigen Kugelfunktionen mit kleinen Faktoren auftreten können. Damit ist in bestem Einklang, daß bei Elementen, die in diesem Typ kristallisieren, nur der Diamanttyp beobachtet wurde, dagegen die hierhergehörenden Ionenverbindungen größtenteils dimorph sind. Warum der Diamant ein Isolator ist und die Bindung im Gitter desselben, hat Hund[3]) erklärt.

Im Nickelarsenidtyp ist die Madelungsche Zahl kleiner als im NaCl- oder CsCl-Typ, da die Anordnung der Ionen in Schichten gleicher Ladung elektrostatisch ungünstiger ist. Dementsprechend würde die Polarisationsenergie noch viel größer sein als im vorigen Typ, da ja in der Reihenentwicklung P_2 vorkommt. Eben deswegen kann in diesem Typ von einem typischen Ionengitter keine Rede mehr sein, da ja das Anion wegen der starken polarisierenden Wirkung der Kationen seine überzähligen Elektronen nicht behalten könnte. Tatsächlich sind nach der Erfahrung die im NiAs-Typ kristallisierenden Stoffe alle Halbmetalle, bei denen von einem salzartigen Ionencharakter keine Rede mehr sein kann. Ein charakteristisches Beispiel der hier auftretenden Verhältnisse ist die Reihe der Elemente von Ca bis Ni, denen ihre Oxyde, da das O^{--}-Ion verhältnismäßig schwach

[1]) Vgl. W. Biltz, l. c. S. 252. — [2]) H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926. — [3]) F. Hund, ebenda **74**, 1, 1932.

polarisierbar ist, im NaCl-Typ kristallisieren, die Sulfide, Telluride und Selenide derselben aber alle, mit Ausnahme einiger Manganverbindungen, im NiAs-Typ[1]), entsprechend der viel größeren Polarisierbarkeit der letztgenannten Ionen. Aber auch viele andere Verbindungen gehören hierher, von denen nur NiAs, NiSe und NiSb erwähnt sein mögen. Diese Stoffe sind alle Halbmetalle.

Bezüglich der Schichtengitter gibt es bei binären Verbindungen kein gutes Beispiel. Bei ternären Stoffen ist es ein bekannter Fall, daß CdF_2 ein Koordinationsgitter, dagegen CdJ_2 ein Schichtengitter besitzt.

Bei Molekülgittern ist endlich die Polarisationsenergie, da auch das dem parallelen Felde entsprechende Glied vorhanden ist, so groß, daß zwei Ionen entgegengesetzten Vorzeichens ein abgeschlossenes System miteinander bilden und dieselben Molekeln im Gitter nur durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten werden. Die elektrische Leitfähigkeit verschwindet wieder, da jetzt die Ladungswolken der Anionen nicht mehr eine infolge der Polarisierbarkeit im Gitter verschmierte Ladungsverteilung bilden, sondern nur zu einem Kation hinübergezogen sind. Bei binären Verbindungen ist das bekannteste hierhergehörende Beispiel das der Halogenwasserstoffe.

Der Széchenyi-Gesellschaft bin ich für die Unterstützung meiner Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

Budapest, Institut für theoretische Physik der Universität, Mai 1935.

[1]) Vgl. W. Biltz, l. c., S. 143.

Die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit zusammengesetzter Photokathoden bei Variation des Trägermetalles und des Alkalimetalles.

Von **W. Kluge** in Berlin (AEG).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1935.)

Es werden zusammengesetzte Photokathoden mit Oxydzwischenschicht über ein weites Spektralgebiet hin untersucht. Als Trägermetall dienen Silber, Gold, Nickel und Kupfer, als Alkalimetall Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium. Die spektralen Empfindlichkeitskurven haben sämtlich bandenartigen Charakter. Es werden im allgemeinen *ein* langwelliges, im Sichtbaren gelegenes Maximum und *zwei* kurzwellige, im Ultraviolett gelegene Maxima unterschieden. Bei weiterem Vordringen in das Ultraviolett über 2540 Å hinaus sind noch weitere Maxima wahrscheinlich. An bestimmt gearteten Kathoden kann das langwellige Maximum fehlen. Es handelt sich bei allen Schichten offenbar um solche von mehr halbleitenden Eigenschaften. Dieser Befund scheint den normalen Photoeffekt, der den reinen Metallen in der Regel eigen ist, nicht hervortreten zu lassen.

1. Einleitung.

Die in den letzten Jahren betriebene Forschung auf dem Gebiete des äußeren lichtelektrischen Effektes hat als Teilergebnis gebracht, daß an den sogenannten „zusammengesetzten" Photokathoden sehr hohe Werte der absoluten Ausbeute und eine lichtelektrische Wirkung über ein ausgedehntes Spektralgebiet erzielt werden können[1]). Diese zusammengesetzten Photoschichten sind durch das charakteristische Entstehungsmerkmal gekennzeichnet, daß ein Alkalimetall auf ein oxydiertes oder mit einer geeigneten Verbindung als Zwischenschicht bedecktes Schwermetall in geringer Menge aufgebracht wird. Im Falle der Verwendung eines oxydierten Schwermetalles als Unterlage wird die Reduktion des Schwermetalloxydes durch einen Erwärmungsprozeß herbeigeführt. Die so behandelte Oberfläche läßt einen gewissen Teil des aufgebrachten Alkalimetalles auf der Zwischenschicht in adsorbiertem Zustand zurück. Das überschüssige Alkalimetall wird durch den genannten Heizprozeß und gleichzeitiges Pumpen oder durch Einwirkung eines Getterstoffes oder sonst eine geeignete Weise aus der Zelle entfernt. Beim Ausgang von Schwermetalloxydschichten als Unterlage entstehen auf diesem Wege Photokathoden, die, wie schon in früheren Arbeiten des Verfassers[2]), durch folgendes Schema charakterisiert werden können: $T - M_2O - M$. Hierin bedeutet T das Träger-

[1]) S. Koller, Phys. Rev. **36**, 1639, 1930. — [2]) W. Kluge, Phys. ZS. **34**, 115, 1933.

metall, M_2O die sogenannte Zwischenschicht und M das Alkalimetall. Es sei ausdrücklich betont, daß es sich bei dieser schematischen Darstellungsweise nur um einen Behelf handeln kann. Keinesfalls ist anzunehmen, daß sich die Schichtenkomponenten, räumlich betrachtet, streng in der durch das Schema gekennzeichneten Reihenfolge anordnen. Was z. B. den Schichtenanteil $M_2O - M$ betrifft, so haben wir anzunehmen, daß das Trägermetall dort in irgendeiner noch nicht genau bekannten Verteilung zurückbleibt[1]). Ebenfalls, auch ohne besonders fördernde[2]) Maßnahmen, findet eine Einlagerung von Alkalimetall in die Zwischenschicht statt. Dies kann in der vorliegenden Arbeit aus Messungen im Ultraviolett geschlossen werden. Wenn wir auch über die genauere Struktur der wirksamen Oberflächenschicht, die die spektrale Empfindlichkeit bestimmt, wenig wissen, so ist doch anzunehmen, daß hier ein Mischkristall vorliegt, an dem sämtliche Kathodenmaterialien beteiligt sind. Die mengenmäßige relative Zusammensetzung wäre lediglich aus dem Herstellungsgang und der spektralen Empfindlichkeit heraus zu umschreiben. Es bildet eine Teilaufgabe der vorliegenden Arbeit, den Charakter der spektralen Empfindlichkeitskurven in Zusammenhang mit der Struktur bzw. der physikalisch-chemischen Beschaffenheit der wirksamen Oberflächenschicht zu bringen.

Auf rein empirischem Wege ist von Bainbridge gefunden worden, daß bei Verwendung von oxydiertem Silber als Unterlage und Caesium als Alkalimetall die lichtelektrische Wirkung sehr weit in das ultrarote Spektralgebiet vorgetragen werden kann. Da damit zunächst ein Bedürfnis nach rotempfindlichen Zellen zufriedengestellt werden konnte, ist bis auf geringe Ausnahmen das spektrale Verhalten zusammengesetzter Schichten bei Verwendung anderer Trägermetalle nicht zur Untersuchung gelangt. Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, diese Lücke, wenigstens teilweise, zu schließen. Gleichzeitig soll das lichtelektrische Verhalten derartiger Schichten im Ultravioletten klargestellt werden. Damit in Verbindung soll die Erscheinung der spektralen Mehrfachselektivität studiert und einer Deutung nähergeführt werden.

2. *Versuchsphotozellen.*

Als Versuchsphotozelle wurde die bekannte kugelförmige Ausführung mit zentraler Anode gewählt. Diese trägt gleichzeitig die Anordnung zum Verdampfen des Trägermetalls. Es wurden vier verschiedene Trägermetalle

[1]) N. R. Campbell, in „Photo-Electric cells" in J. S. Anderson, London 1930, S. 10. — [2]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **74**, 604 1932.

untersucht und miteinander verglichen: Silber, Kupfer, Nickel und Gold. Bei Nickel wurde vakuumgeschmolzenes Blech als Trägermetall verwendet. Die Bildung der Photokathoden geschah in derselben Weise wie sie schon früher an anderer Stelle[1]) geschildert worden ist. Es wurde angestrebt, die dort beschriebene Methode, die bei der Bildung von Schichten Ag—Cs_2O—Cs zur Anwendung kam, auch auf entsprechende Schichten mit anderen Trägermetallen in analoger Weise auszudehnen. Praktisch läßt sich das mit den vorhandenen experimentellen Gegebenheiten wahrscheinlich nicht ganz erreichen. Es besteht zunächst keine Möglichkeit zu einer genauen quantitativen Kontrolle der Schichtenbestandteile, sei es der entstehenden oder der fertigen Schicht. Bereits die Oxydation des Trägermetalls bzw. die Adsorption des Sauerstoffs hierauf durch die Glimmentladung läßt sich schwerlich für alle Trägermetalle einheitlich und im gleichen Maße durchführen. Es besteht allenthalben eine visuelle Vergleichsmöglichkeit durch Verfolgung der die einzelnen Maßnahmen begleitenden Verfärbungserscheinungen. Diese wird aber oftmals gestört durch die Eigenfarbe des Trägermetalls. Die Einwirkung einer Glimmentladung in Sauerstoff auf Kupfer als Kathode benötigt etwa dieselbe Entladungsenergie wie auf Silber, um eine bestimmte geschätzte Farbänderung herbeizuführen. Die Kupferoberfläche nimmt dann einen dunkleren Farbton an. Sehr viel länger muß die Entladung unter sonst gleichen Bedingungen auf die Goldoberfläche einwirken. Aber auch hier läßt sich eine Verfärbung der Oberfläche herbeiführen. Offenbar handelt es sich hier um die Bildung sehr labiler Oxyde. Ausgesprochen lange mußte die Entladung bei Nickel ausgedehnt werden. Auch dann konnte nur eine schwache Veränderung des Farbtons der Oberfläche hervorgerufen werden. Die Zellen erhielten jeweils etwa die gleiche Menge Caesium. Mit dem Eindestillieren des Caesiums traten die bekannten Verfärbungen der Oberfläche ein. Hierfür bestand aber nicht die Möglichkeit einer vergleichenden Kontrolle. Der Ausheizprozeß wurde annähernd für alle Zellen in übereinstimmender Weise zur Durchführung gebracht. Im Verlauf von 20 Minuten wurde die Temperatur allmählich bis 220° C gesteigert. Damit erfolgte in bekannter Weise die Reduktion des Trägermetalloxyds und die Entfernung des überschüssigen Alkalimetalls, d. h. desjenigen Anteils, der bei der erreichten Höchsttemperatur nicht mehr an der Unterlage adsorbiert bleibt. Auch können Teile des beim Aufdestillieren in die Oberflächenschicht eingedrungenen Caesiums wieder an die Oberfläche gelangen und verdampfen. Die auf der Zwischen-

[1]) W. Kluge, a. a. O.

schicht verbleibende adsorbierte Alkalischicht ist praktisch unsichtbar dünn. Die Verfärbungen, die die fertige Kathode im auffallenden Licht zeigt, sind vermutlich auf atomare Einlagerungen von Trägermetall und Alkalimetall in das an sich farblose Alkalioxyd zurückzuführen.

Da die Zellen mit einem ultraviolettdurchlässigen Phosphatglasfenster bekannter Lichtabsorption versehen waren, konnte die spektrale Verteilung bis zur Quecksilberlinie 2540 Å durchgeführt werden. Die Lichtverluste des Zellenfensters wurden in den spektralen Verteilungskurven entsprechend in Rechnung gesetzt. Die verwendete Meßanordnung und -methode ist schon an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden.

3. Die gemessenen spektralen Empfindlichkeitskurven.

In dem allgemein zu formulierenden Schichtentypus $T—M_2O—M$, der, wie schon gesagt, nur ein grobes Schema zur Charakterisierung sein soll, wurde für das Alkalimetall Caesium gewählt und für das Trägermetall jeweils Silber, Kupfer, Gold und Nickel. Die gemessenen Verteilungen sind in Fig. 1 zur Darstellung gebracht und der Übersicht halber untereinander angeordnet. Mit Rücksicht auf die zu erwartende Streuung, besonders in der spektralen Lage der selektiven Maxima, ist der Versuch an einer zweiten bzw. dritten Zelle wiederholt worden. Gerade das Ausmaß der Streuung vermag hier von vornherein die Aussicht für die Auffindung vorhandener Gesetzmäßigkeiten zu eröffnen und vor der Gefahr von Zufälligkeiten zu schützen. Auch ist damit ein besserer Vergleich mit den Arbeiten anderer Autoren möglich. Die spontanen strukturellen Umbildungen der Photokathoden sind im vorliegenden Falle mit Rücksicht auf den Entstehungsgang der Zellen gering, praktisch auftretende Zeitspannen vorausgesetzt. Der wirksame Dampfdruck der Oberflächen ist klein. Das hält Schwankungen der Maxima in Lage und Höhe in tragbaren Grenzen. Dicke Alkalimetallschichten weisen demgegenüber einen höheren Dampfdruck auf. Sie neigen, wie schon Pohl[1]) hervorgehoben hat, zu einer merklichen Veränderlichkeit in Lage und Höhe der Maxima.

Das Auftreten von Streuungen der Ausbeutekurven, auch wenn die Herstellungsbedingungen von außen her als gleich erscheinen, ist verständlich. Geringe Verschiedenheiten in der relativen mengenmäßigen Zusammensetzung des Oberflächenmischkristalles können ihren Ausdruck in voneinander abweichenden lichtelektrischen Ausbeutekurven finden.

a) Variation des Trägermetalles. Bei Verwendung von Silber als Trägermetall ist die spektrale Verteilung schon von verschiedener Seite gemessen

[1]) R. W. Pohl, Naturwissensch. **14**, 214, 1926.

worden[1]). Die Untersuchungen beschränkten sich aber immer auf das Sichtbare und Ultrarote. Young und Pierce[2]) verfolgten als erste die Verteilung im Ultravioletten und kamen bis zur Wellenlänge 254 mμ. Sie fanden ein gut ausgeprägtes Maximum bei 370 mμ. Verfasser[3]) stellte hierauf außer diesem kurzwelligen Maximum noch ein zweites kurzwelliges

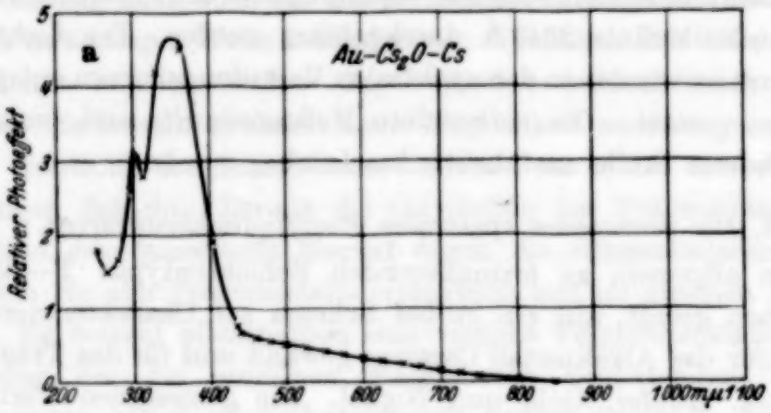


Fig. 1a. Gold.

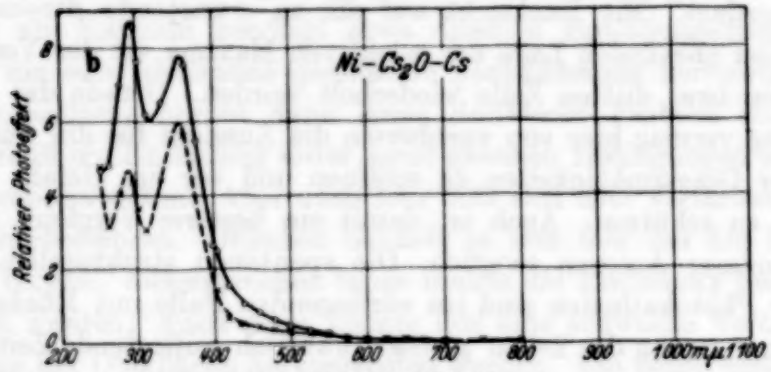


Fig. 1b. Nickel.

Maximum bei etwa 290 mμ fest. Zur Zeit ist sicher, daß außer dem bekannten „langwelligen" Maximum an der Grenze des Sichtbaren im Roten noch zwei „kurzwellige" Maxima auftreten, die je zwischen 360 und 370 mμ und 290 und 300 mμ streuen, wenn die Messung, von der relativen roten Grenze beginnend, bis zur Wellenlänge 254 mμ ausgedehnt wird. Dieser experimentelle Befund ist von Fleischer und Görlich[4]) bestätigt worden. Mit Rücksicht auf das oben Gesagte hat es wenig Sinn, für die spektrale Lage dieser kurzwelligen Maxima *eine* Wellenlänge anzugeben. Die an-

[1]) Vgl. den zusammenfassenden Bericht R. Suhrmann, Ergebn. d. exakt. Naturw. XIII, S. 149ff., 1934. — [2]) T. F. Young u. W. Pierce, Journ. of the Opt. Cos. of America **21**, 497, 1931. — [3]) W. Kluge, Phys. ZS. **34**, 844, 1933. — [4]) R. Fleischer u. P. Görlich, Phys. ZS. **35**, 289, 1934.

geführten Bereiche geben die wahrscheinliche Lage der Maxima an. Es ist charakteristisch für die genannte Schicht, daß neben dem bekannten langwelligen Maximum zwei verhältnismäßig gut ausgeprägte spektrale Maxima im Ultraviolett auftreten. Das langwellige Maximum streut im vorliegenden Falle zwischen 700 und 780 mμ (Fig. 1d). Hier war es dem

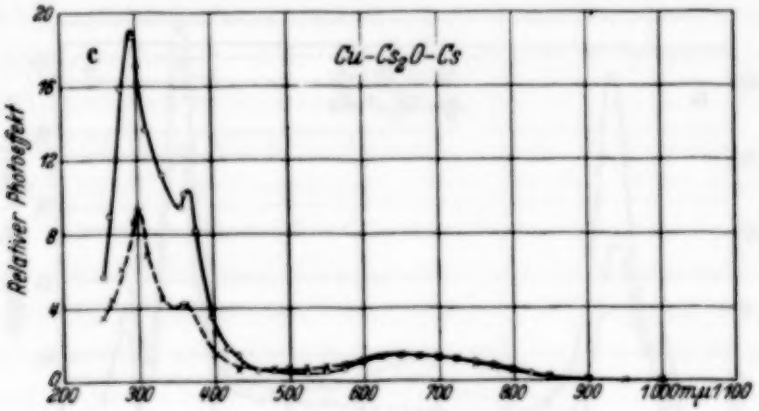


Fig. 1c. Kupfer.

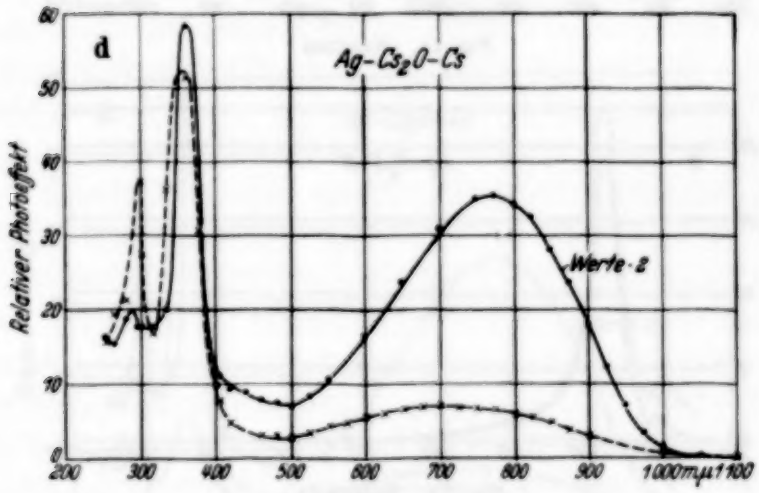


Fig. 1d. Silber.

Fig. 1a—d. Der spektrale Photoeffekt an Schichten $T—Cs_2O—Cs$ bei Variation des Trägermetalles T*).

Verfasser nicht daran gelegen, durch besondere Maßnahmen hohe Rotempfindlichkeiten[1]) herbeizuführen, sondern vielmehr Prinzipielles über die Mehrfachselektivität derartiger Schichten zu klären.

Bei Verwendung von Kupfer als Trägermetall entsteht ein Schichtentypus $Cu—Cs_2O—Cs$. Dort werden ebenfalls im ganzen drei spektrale Maxima festgestellt (Fig. 1c). Das langwellige Maximum liegt im Gegensatz

*) Sämtliche Ordinatenmaßstäbe sind untereinander vergleichbar. —
[1]) Vgl. hierzu W. Kluge, ZS. f. techn. Phys. Heft 7, 1935.

zur vorhin besprochenen Oberflächenschicht etwas zurückgezogen bei 630 bis 660 mμ. Es war nicht möglich, eine Verlagerung dieses Maximums nach noch längeren Wellen zu erzwingen.

Wichtig ist hier weiter das Ergebnis, daß wiederum zwei kurzwellige Maxima auftreten, die bei 360 bis 370 und 290 bis 300 mμ liegen. Sie unter-

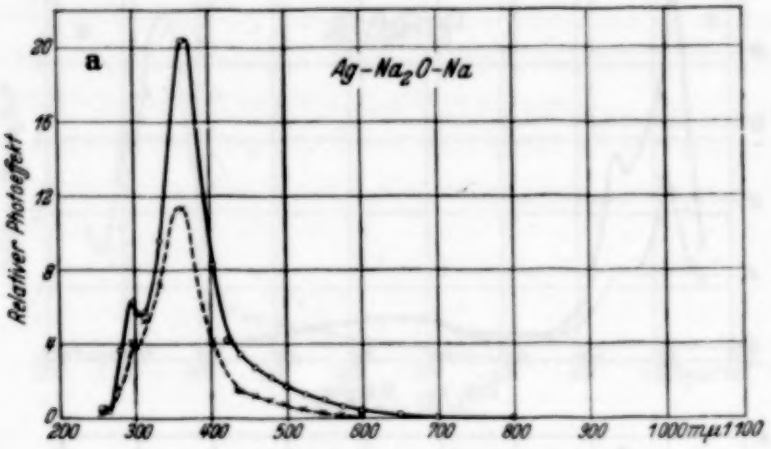


Fig. 2a. Natrium.

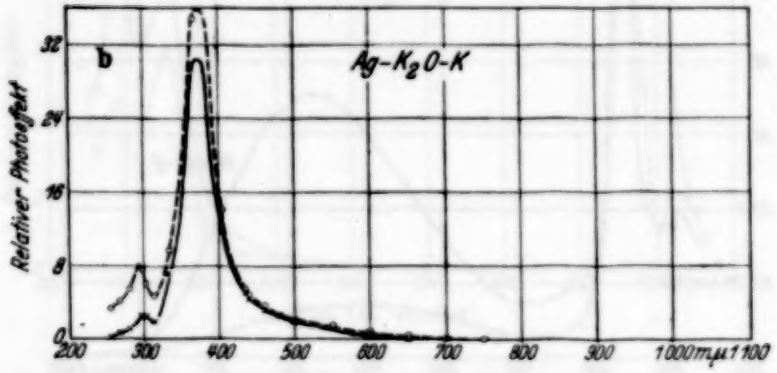


Fig. 2b. Kalium*).

scheiden sich in ihrer spektralen Lage von dem oben geschilderten Ergebnis an den Schichten Ag—Cs_2—Cs praktisch nicht. Auffällig ist jedoch die Steilheit des zweiten kurzwelligen Maximums bei 290 mμ, während das erste bei 370 mμ recht schwach ist. Aus der Messung an einer zweiten Zelle geht die mögliche Streuung in Höhe und Lage der Maxima hervor.

Bei Verwendung von Nickel als Trägermetall konnte kein langwelliges spektrales Maximum herbeigeführt werden, zumindest nicht, wenn man bei

*) Das früher gefundene, allerdings schwach ausgebildete, langwellige Maximum zwischen 460 und 520 mμ trat an diesen Zellen nicht in Erscheinung (Phys. ZS. **34**. 119, 1933, Fig. 3).

der Bildung der Schicht in analoger Weise vorgeht, wie beim Silber als Trägermetall (Fig. 1b). Es bleibt dahingestellt, ob andere Herstellungsmethoden, etwa ein nachträgliches Aufdampfen des Trägermetalles auf die fertige Kathode[1]), ein langwelliges Maximum in Erscheinung treten lassen. Die beiden kurzwelligen Maxima sind jedoch wiederum vorhanden und gut

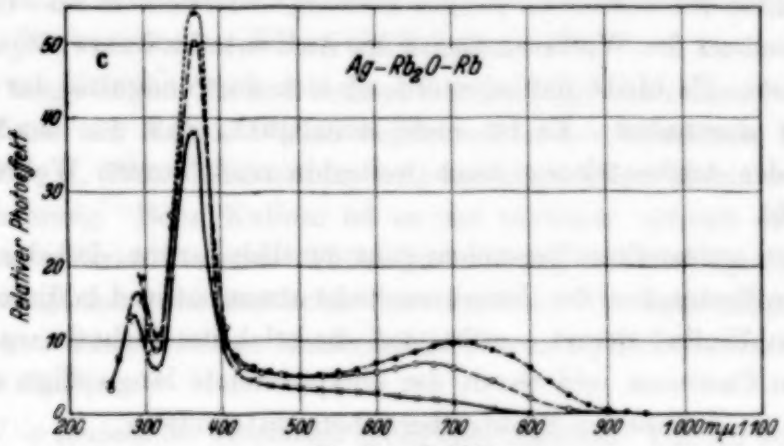


Fig. 2c. Rubidium.

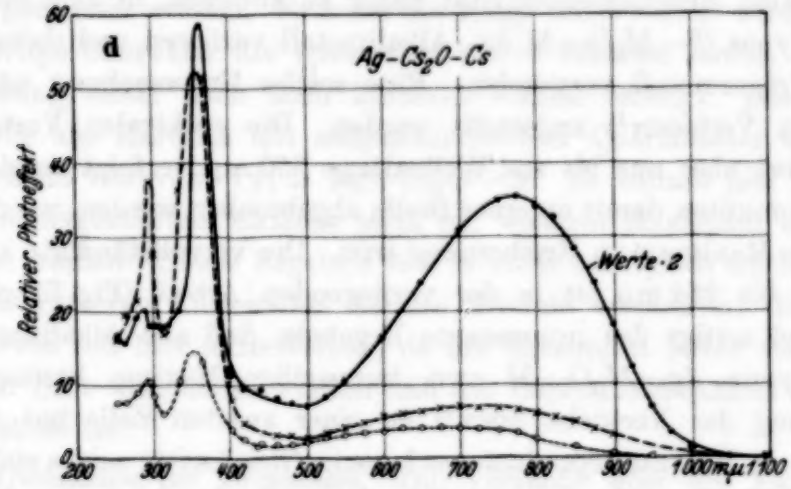


Fig. 2d. Caesium*).

Fig. 2a—d. Der spektrale Photoeffekt an Schichten $Ag-M_2O-M$ bei Variation des Alkalimetalles M.

ausgeprägt. Sie liegen bei ~ 290 und ~ 360 mμ. Hier fällt die Gleichheit der beiden kurzwelligen Maxima auf. Das Nickel als Trägermetall hat die spektrale Lage dieser kurzwelligen Maxima praktisch nicht verändert.

---

[1]) Vgl. S. Asao u. M. Suzuki, Proc. Phys. Math. Soc. Japan (3) **12**. 274, 1930, Nr. 9; R. Sewig, ZS. f. Phys. **76**, 91, 1932. — *) Aus Gründen systematischer Darstellungsweise wiederholen sich die Fig. 1d und 2d zum Teil.

Die Benutzung von Gold als Trägermetall (Fig. 1a) ließ ebenfalls kein langwelliges Maximum zur Entstehung kommen. Die relative rote Grenze ist trotzdem weit herausgeschoben. Bemerkenswert ist wieder, daß auch beim Gold zwei kurzwellige Maxima auftreten, die sich in ihrer spektralen Lage nur wenig von den vorhergehenden Versuchen mit anderen Trägermetallen unterscheiden. Bei der Messung an der Schicht Au—Cs_2O—Cs tritt die Tendenz des Wiederanstieges der Ausbeute im kurzwelligen Ultraviolett hervor. Es bleibt dahingestellt, ob sich dort endgültig der normale Photoeffekt durchsetzt. Es ist nicht unmöglich, daß der bandenartige Charakter der Ausbeutekurve auch weiterhin nach kurzen Wellen zu erhalten bleibt.

Aus den angestellten Versuchen geht deutlich hervor, daß das Trägermetall einen Bestandteil der Zwischenschicht ausmacht und in dieser Eigenschaft einen Einfluß derart ausübt, daß die selektive Lichtabsorption des adsorbierten Caesiums und damit der entsprechende langwellige selektive Photoeffekt in definierten Spektralbereichen stattfindet.

b) Variation des Alkalimetalles. Man kann nun auch, um einer Deutung der spektralen Mehrfachselektivität näher zu kommen, in dem genannten Schichtentypus $T—M_2O—M$ das Alkalimetall variieren und dabei immer dasselbe Trägermetall verwenden. Eine solche Untersuchung ist bereits früher vom Verfasser[1]) angestellt worden. Die spektralen Verteilungen konnten dort aber nur bis zur Wellenlänge 350 mμ verfolgt werden. Die Messungen mußten damit an einer Stelle abgebrochen werden, wo das erste kurzwellige Maximum in Erscheinung tritt. Die vervollständigte spektrale Verteilung bis 254 mμ ist in der vorliegenden Arbeit (Fig. 2) gemessen worden und zeitigt das interessante Ergebnis, daß alle Alkalimetalle im Schichtentypus $Ag—M_2O—M$ zwei kurzwellige Maxima besitzen. Die Wiederholung der Versuche jeweils an einer zweiten Zelle hat ergeben, daß sich diese Maxima reproduzieren lassen. Gleichzeitig zeigte sich dabei, mit welcher Streuung in der spektralen Lage der Maxima zu rechnen ist. Als wichtiges Ergebnis ist zu buchen, daß es bei diesen Versuchen nicht gelungen ist, eine deutliche Verschiedenheit in der spektralen Lage der kurzwelligen Maxima hervorzurufen, wenn man in dem Typus $Ag—M_2O—M$ von einem Alkalimetall zu einem anderen übergeht. Diese experimentelle Tatsache läßt sich, so merkwürdig sie auch auf den ersten Blick hin erscheint, nicht auf Meßfehler optischer Herkunft[2]) zurückführen. Die Absorption der Zellenfenster ist wie üblich berücksichtigt worden. Die Maxima liegen

[1]) W. Kluge, a. a. O. — [2]) Vgl. R. Suhrmann, Ergebn. d. exakt. Naturw. **13**, 194, 1934.

praktisch in den gleichen Wellenlängenbereichen. Eine möglicherweise vorhandene Verschiedenheit wird, mindestens bei den vorliegenden Versuchsbedingungen, durch die unvermeidbare Streuung vollständig verwischt. Dieses Ergebnis wird zum Teil durch die Untersuchungen von Fleischer und Görlich (l. c.) bestätigt, welche an einem ähnlichen Schichtentypus bei Cs und Rb eine gleiche spektrale Lage der beiden kurzwelligen Maxima fanden. Sie verwandten Silber als Trägermetall.

Die langwelligen Maxima ordnen sich im Gegensatz dazu in übersichtlicher Weise von langen Wellen beginnend in der bekannten Reihenfolge an: Cs, Rb, K, (Na). Bei Natrium tritt ein langwelliges Maximum gar nicht in Erscheinung. Beim Kalium ist es nur schwach, oftmals fehlt es aber auch ganz, wie im vorliegenden Falle. Ein nachträgliches mäßiges Aufdampfen läßt es möglicherweise deutlicher hervortreten. Die langwelligen Maxima entsprechen den selektiven Maximis, die uns an hydrierten Alkalischichten bekannt sind[1]).

c) Die Anzahl der möglichen spektralen Maxima. Die im vorstehenden gebrachten spektralen Empfindlichkeitskurven waren bis zur Wellenlänge 254 mμ gemessen worden. Es kann die Frage aufgeworfen werden, ob der bandenartige Charakter der spektralen Kurve erhalten bleibt, wenn man die Messung weiter nach noch kürzeren Wellen verfolgt. Das wurde an einer Zelle aus Hartglas mit aufgeschmolzenem Quarzfenster untersucht. Die Kathode war vom Typus Ag—Cs_2O—Cs. Es konnte hier neben den bereits sichergestellten Maximis noch ein weiteres Maximum bei 240 mμ gefunden werden. Dieses Ergebnis läßt es nicht unmöglich erscheinen, daß bei noch kürzeren Lichtwellen weitere Maxima erscheinen. Die Angabe von Kurven soll hier unterbleiben, da die Messungen bisher nur an einer einzelnen Zelle ausgeführt wurden und die Reproduzierbarkeit noch nicht sichergestellt ist.

4. Diskussion der Ergebnisse. Die Versuche über die Variation des Trägermetalles haben ergeben, daß die spektrale Lage des langwelligen selektiven Photoeffektes nicht allein vom Oxyd des Alkalimetalles (in der Eigenschaft als Zwischenschicht), sondern entscheidend mit vom Trägermetall bestimmt wird. Dieses muß im Alkalioxyd in irgendeiner Verteilung vorhanden sein und damit die spektrale Lage der selektiven optischen Absorption der adsorbierten Alkalischicht maßgeblich beeinflussen. Die genaue spektrale Lage der selektiven Wirkung ist also im Sinne von Gudden

[1]) Vgl. B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin, Verlag Julius Springer, 1928. S. 90.

und Pohl[1]) bzw. Fleischmann[2]) bedingt durch die „Unterlage". Es ist nicht das massive Trägermetall, welches neben dem Alkalioxyd die Lage des langwelligen Maximums mitbestimmt, sondern der Anteil, der in irgendeiner Verteilung in der Zwischenschicht eingelagert ist. Silber ist also, wie die Erfahrung der Praxis bereits gelehrt hat, für die Erzielung rotempfindlicher Kathoden günstiger als Kupfer oder andere Metalle. Nickel und Gold sind auf dem hier gewählten Wege entweder schwer als Bestandteile in die Oxydzwischenschicht einzulagern oder es ist dann, wenn es der Fall ist, aus einem noch unbekannten Grunde keine selektive Lichtabsorption des adsorbierten Alkalimetalles möglich. Das nachträgliche Aufdampfen von Schwermetall kann allerdings die Verhältnisse ändern[3]).

Was den Charakter der Ausbeutekurve im Ultravioletten anbelangt, so kann er möglicherweise noch etwas verändert werden, wenn man dort die Zahl der Meßpunkte erhöht. Dadurch könnten Feinheiten im Kurvencharakter hervortreten, die zur Deutung der kurzwelligen Maxima mit beitragen würden. Ob die Zentren der kurzwelligen selektiven Wirkungen atomar verteilt sein müssen, oder ob das Alkalimetall schon mehr metallische Bereiche bilden darf, bleibt zunächst dahingestellt. Es wird angenommen, daß sie, im Gegensatz zu denen des langwelligen Maximums, nicht an der unmittelbaren Oberfläche lokalisiert sein werden. Diese Vermutung wurde schon früher an anderer Stelle[4]) zum Ausdruck gebracht. Die optischen Absorptionszentren, die das langwellige Maximum hervorrufen, sind demnach von denen, die die kurzwelligen Maxima hervorrufen, zu unterscheiden. Gesonderte Versuche, die für diese Annahme sprechen, sollen später an gleicher Stelle ausführlich gebracht werden. Das Ergebnis der in dieser Arbeit ausgeführten Messungen besagt, daß die Zentren der kurzwelligen Maxima durch das Alkalimetall selbst und nicht durch das eingelagerte Trägermetall gebildet werden. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß de Boer und Mitarbeiter[5]) an mehratomaren auf CaF_2 adsorbierten Cs-Schichten im Ultraviolett zwischen 227 und 300 mμ drei optische Absorptionsbanden gefunden haben. Davon stimmen zwei mit den vom Verfasser lichtelektrisch gefundenen in ihrer Lage überein, nämlich die bei 240 und 290 mμ.

Die Absicht des Verfassers, an dem Schichtentypus $T—M_2O—M$ durch eine Variation des Trägermetalles und des Alkalimetalles eine deutlich sicht-

---

[1]) B. Gudden u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 245, 1925. — [2]) R. Fleischmann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Klasse 1931, S. 252. — [3]) M. Sewig (l. c.). — [4]) W. Kluge, Phys. ZS. **34**, 846, 1933. — [5]) J. H. de Boer, H. Custers u. J. Dippel, Physica **1**, 935, Okt.-Nov., 1934.

bare, und nicht durch die unvermeidliche Streuung verwischte Verschiedenheit in der spektralen Lage der kurzwelligen Maxima hervorzurufen, hat sich nicht verwirklichen lassen. Es sei dahingestellt, ob damit gezeigt ist, daß es überhaupt unmöglich ist, eine solche Verschiedenheit herbeizuführen. Unter Umständen läßt sie sich bei Heranziehung von Versuchsmitteln erzwingen, die hier noch nicht zur Anwendung kommen konnten. Es besteht zur Zeit keine Kontrollmöglichkeit, ob die hier verglichenen Oberflächenschichten wirklich untereinander analog aufgebaut sind. Solange das nicht der Fall ist, wird man die vorliegenden Ergebnisse in dieser Beziehung mit einem gewissen Vorbehalt hinzunehmen haben. Vorläufig muß festgestellt werden, daß die kurzwelligen Maxima im Schichtentypus $T—M_2O—M$ immer zwischen 350 und 370 mμ (erstes kurzwelliges Maximum) und 290 und 300 mμ (zweites kurzwelliges Maximum) liegen, gleichgültig, welches der vier Trägermetalle: Gold, Silber, Kupfer oder Nickel, oder welches Alkalimetall (bei Silber als Trägermetall!) verwendet wird. Eine möglicherweise noch auffindbare Verschiedenheit mag sich vielleicht dann ergeben, wenn außer Cs noch die übrigen Alkalimetalle je auf Kupfer, Nickel und Gold untersucht würden.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Erklärung für die übereinstimmende spektrale Lage der kurzwelligen Maxima angewendet werden darf. Eine mögliche Erklärung bietet die Tatsache, daß die Alkalimetalle ähnliche optische Spektren besitzen. Es wäre denkbar, daß die Alkalimetalle, wenn sie je in ihrem Oxyd als gitterfremde Teile eingelagert sind, eine deutlich meßbare Verschiedenheit der optischen Absorption nicht hervortreten lassen. Für die Entstehung der selektiven lichtelektrischen Wirkung im Ultraviolett kann auch das Vorhandensein einer organischen Verbindung als Zwischenschicht genügen. Das geht aus Versuchen von Suhrmann und Dempster[1]) hervor. Sie fanden an einer Kalium-Naphthalin-Kaliumoberfläche neben dem langwelligen Maximum bei 434 mμ ein kurzwelliges Maximum bei ~290 mμ. Dieses Maximum stimmt mit dem vom Verfasser an der Schicht $Ag—K_2O—K$ gefundenen zweiten kurzwelligen Maximum in seiner Lage überein.

Zusammenfassung.

1. Es werden systematische Versuche an zusammengesetzten Photokathoden vom Typus $T—M_2O—M$ angestellt. Dabei wird das Trägermetall T und das Alkalimetall M variiert. Als Trägermetall kommen Silber, Kupfer, Nickel und Gold, als Alkalimetall Na, K, Rb, Cs zur Anwendung.

[1]) R. Suhrmann u. D. Dempster, Phys. ZS. **35**, 148, 1934.

2. Die spektralen Ausbeutekurven besitzen bandenartigen Charakter. Von den spektralen Maximis werden bei jeder Oberfläche je ein „langwelliges" Maximum und zwei oder mehr „kurzwellige" Maxima unterschieden, je nachdem, wie weit die spektrale Verteilung ins Ultraviolette verfolgt wird. Die kurzwelligen Maxima werden vom langwelligen Ultraviolett beginnend fortlaufend nummeriert.

3. Das langwellige Maximum wird im Sinne von Gudden und Pohl als optische Absorptionsbande oberflächlich adsorbierter Alkaliatome erklärt. Seine spektrale Lage wird von der Unterlage, der sogenannten Zwischenschicht, d. h. dem Alkalimetalloxyd *und* dem in diesem verteilten Trägermetall, bestimmt. Das massive Trägermetall, welches an der Glaswandung der Zelle aufliegt, ist hieran unbeteiligt.

An der Schicht Ag—Cs_2O—Cs liegt das langwellige Maximum unter den hier gewählten Herstellungsbedingungen zwischen 700 und 780 mμ, an der Schicht Cu—Cs_2O—Cs zwischen 630 und 660 mμ. An den Schichten Ni—Cs_2O—Cs und Au—Cs_2O—Cs wurden keine langwelligen Maxima gefunden.

4. Die kurzwelligen Maxima liegen im Schichtentypus T—M_2O—M in den Wellenlängenbereichen 350 bis 370 und 290 bis 300 mμ, unabhängig davon, welches der erwähnten vier Trägermetalle oder welches Alkalimetall (bei Silber als Trägermetall!) verwendet wird.

5. Die Zentren der kurzwelligen selektiven Wirkung werden im Alkalimetall selbst gesucht, das möglicherweise nicht an der unmittelbaren Oberfläche lokalisiert sein wird.

6. Die Messungen erstreckten sich bis zur Wellenlänge 254 mμ. In einem Falle konnte die Messung bis 227 mμ ausgedehnt werden. Dabei wurde ein drittes kurzwelliges Maximum bei 240 mμ gefunden. Ein „normaler" Verlauf der Ausbeutekurve tritt also auch im kurzwelligen Ultraviolett nicht ein. Der bandenartige Charakter derartiger zusammengesetzter Photokathoden ist damit innerhalb eines ausgedehnten Spektralbereiches sichergestellt.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Störung und Prädissoziation im $b\,^3\Sigma$-Term des CO-Bandenspektrums.

Von **L. Gerö** in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1935.)

Auf Grund der Meßdaten der dritten positiven CO-Banden wurden die $(B' - B'')$-Kurven konstruiert und die Störungsstellen des $b\,^3\Sigma$-Terms bestimmt. Als wahrscheinlichste Rotationskonstante des ungestörten Terms ergibt sich $B_0 = 2{,}058\ \mathrm{cm^{-1}}$. Mit Hilfe dieser läßt sich die Konvergenzstelle des störenden Terms zwischen 89950,6 bzw. 90181,1 $\mathrm{cm^{-1}}$ über den $X\,^1\Sigma^+$-Grundzustand des CO einschließen. Dieser Wert kommt der Prädissoziationsgrenze, die in den Ångström-Banden beobachtet wurde, sehr nahe; die eventuelle Identität der Störungs- und Prädissoziationsursachen wird besprochen.

Die dritte positive Kohlengruppe wurde von Dieke und Mauchly[1]) analysiert. Nach ihnen ist der $b\,^2\Sigma$-Anfangszustand mehrfach stark gestört. Sie nehmen an, daß die Terme von $K = 7$ bis 15 angenähert ungestört sind und berechnen daraus eine Rotationskonstante $B = 1{,}89\ \mathrm{cm^{-1}}$, äußern aber in einer Fußnote die Ansicht, daß kein Term ganz frei von Störungen sei und die angegebene Konstante deswegen etwas zu klein ist. In einem kurzen Bericht[2]) über diese Störungen gelangt Dieke zu folgenden Resultaten. Die beobachteten zehn Störungen stammen von aufeinander folgenden Vibrationsniveaus eines $^3\Sigma$-Terms, der wahrscheinlich mit dem $a'\,^3\Sigma$-Anfangsniveau der sogenannten Merton-Johnsonschen Triplettbanden identisch ist. Nach jeder Störung bleibt eine konstante Verschiebung von ungefähr 25 $\mathrm{cm^{-1}}$ zurück und diese Verschiebung wächst nach allen zehn Störungen bis ungefähr 200 $\mathrm{cm^{-1}}$ an.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung der Methode[3]) der Störungsdarstellung, die sich für Singulettbanden schon bewährt hat[4]). Um die $(B' - B'')$-Kurven zu konstruieren, gebraucht man die Q_1-, Q_2-

[1]) C. H. Dieke u. J. W. Mauchly, Phys. Rev. **43**, 12, 1933. — [2]) C. H. Dieke, ebenda **43**, 780, 1933. — [3]) L. Gerö, ZS. f. Phys. **93**, 669, 1935. — [4]) R. Schmid u. L. Gerö, ebenda **94**, 386, 1935.

und Q_3-Zweige. Dabei können die Terme des Anfangs- bzw. Endzustandes durch folgende Formeln angenähert werden:

$$
\begin{aligned}
b\,^3\Sigma \ldots\ F_1'(K) &= B'K(K+1),\ K = J-1,\\
F_2'(K) &= B'K(K+1),\ K = J,\\
F_3'(K) &= B'K(K+1),\ K = J+1,\\
a\,^3\Pi \ldots\ F_1''(J) &= B_1''J(J+1),\\
F_2''(J) &= B_2''J(J+1),\\
F_3''(J) &= B_3''J(J+1).
\end{aligned}
$$

Die Gleichungen der Q_1-, Q_2-, Q_3-Zweige lauten dann:

$$
\begin{aligned}
Q_1(J) &= F_1'(J) - F_1''(J) = (B' - B_1'')(J-1)J - B_1'' \cdot 2J,\\
Q_2(J) &= F_2'(J) - F_2''(J) = (B' - B_2'')J(J+1),\\
Q_3(J) &= F_3'(J) - F_3''(J) = (B' - B_3'')(J+1)(J+2) + B_3'' \cdot 2(J+1)
\end{aligned}
$$

und die drei $(B' - B'')$-Kurven ergeben sich als:

$$
B' - B_1'' = \frac{Q_1(J) - Q_1(J-1) + 2B_1''}{2(J-1)},
$$

$$
B' - B_2'' = \frac{Q_2(J) - Q_2(J-1)}{2J},
$$

$$
B' - B_3'' = \frac{Q_3(J) - Q_3(J-1) - 2B_3''}{2(J+1)}.
$$

Dabei sind B_1'', B_2'' und B_3'' keine Konstanten, sondern Funktionen der Laufzahl J und der Triplettaufspaltung A. Da es sich an dieser Stelle nicht um die Ermittlung der Rotationskonstanten des $^3\Pi$-Terms handelt, benutzt man auf der rechten Seite statt der „wahren" Rotationskonstanten B_1'', B_2'' und B_3'' den von Dieke und Mauchly für den $a\,^3\Pi$-Term angegebenen B-Wert, der für die mittleren $^3\Pi_2$-Komponenten berechnet wurde. Fig. 1 stellt die aus der (0, 0)-Bande bestimmten $(B' - B'')$-Werte [die aber durch Anwendung der Daten der anderen drei analysierten Banden (0, 1), (0, 2) und (0, 3) ausgeglichen sind] als Funktion von J graphisch aufgetragen dar.

Die Kurven, gebildet aus den Q_1-, Q_2- bzw. Q_3-Zweigen laufen in gewisser Entfernung voneinander, was von der Verschiedenheit des B_1''-, B_2''- und B_3''-Wertes herrührt. Wenn im Anfangszustand keine Störung vorhanden wäre, hätten diese Kurven einen glatten Verlauf, etwa wie die strichpunktierten Hüllkurven. Infolge der starken Störungen entfernen sie sich aber von den Hüllkurven und sind steil nach unten gebogen. Die Störungsstellen kommen immer näher zueinander, so daß man bei $J > 52$

schon nicht einmal die $B' - B''$-Werte bilden kann. Da die drei $^3\Sigma$-Komponenten ungefähr bei um Eins verschobenen J'-Werten gestört werden, müssen die störenden Terme sehr kleine B-Konstanten haben, was nur bei hohen Vibrationsquantenzahlen der Fall sein kann.

Mit Hilfe der Fig. 1 ist es möglich, die Rotationsterme zu finden, die am wenigsten gestört sind, nämlich die Punkte, die sich am nächsten an die Hüllkurve anschmiegen. Man wählt von den F_2-Termen etwa die mit $J = 13$, 25, 33, 38 und 43. Die Rotationsterme $F_2''(J)$ des Endzustandes,

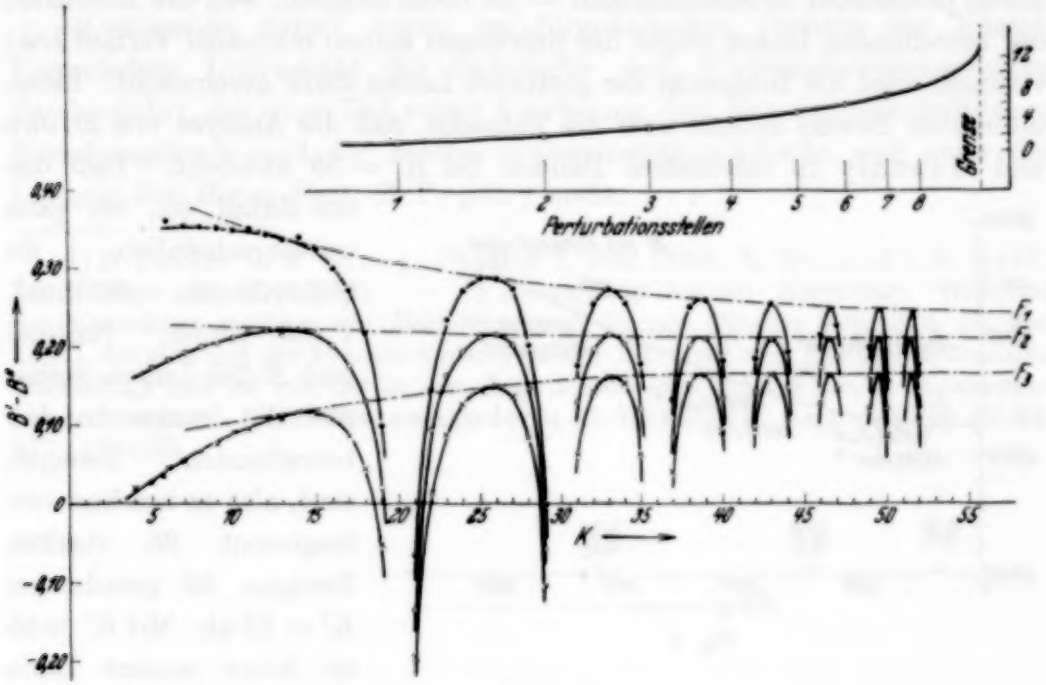


Fig. 1.

die zu diesen Rotationsquantenzahlen gehören, können auf Grund der Kombinationsdifferenzen desselben berechnet werden; durch Addition betreffender $Q_2(J)$-Linien erhält man die Rotationsterme des Anfangszustandes $F_2'(J)$, die durch die Formel const $+ B'J(J+1)$ dargestellt werden können. Wenn man je zwei $F_2'(J)$-Werte voneinander subtrahiert, fällt die Konstante weg und man kann B' für verschiedene J berechnen. Die Extrapolation auf $J = -1/2$ ergibt $B_0' = 2{,}058\ \mathrm{cm}^{-1}$, welches der zur Zeit wahrscheinlichste Wert der Rotationskonstante des $b\,^3\Sigma$-Anfangszustandes sein mag.

Da die störenden Niveaus hohe Vibrationsniveaus desselben Elektronenterms sein müssen, liegt es nahe, sogleich die Dissoziationsgrenze dieses Terms zu berechnen. Die wahrscheinlichsten Stellen der einzelnen Störungen

sind in der Fig. 1 durch Vertikalstriche bezeichnet. Die Konvergenzstelle dieser Störungsstellen mag durch Extrapolation [z. B. auf Grund der Annahme, daß die $K(K+1)$-Werte der einzelnen Störungsstellen eine Funktion zweiten Grades der Laufnummer der störenden Terme bilden] gefunden werden. Man erhält $K_D(K_D+1) = 3172{,}7$, also $55 < K_D < 56$. Es soll hier auf die Möglichkeit hingewiesen werden, daß das an dieser Grenze sich anschließende Kontinuum nun eine Prädissoziation hervorzurufen imstande sei. Der direkte Nachweis dieser vermuteten Prädissoziation — etwa durch plötzlichen Intensitätsabfall — ist nicht möglich, weil die Intensität der betreffenden Linien wegen der Störungen keinen normalen Verlauf hat; vielmehr wird die Intensität der gestörten Linien stark geschwächt. Einen indirekten Beweis enthält aber die Tatsache, daß die Analyse von Dieke und Mauchly in sämtlichen Banden bei $K' = 55$ abbricht. Daß das ein Zufall sei, ist ganz unwahrscheinlich, da $Q(55)$-Linien zwölfmal, $P(56)$-Linien fünfmal und $R(54)$-Linien sechsmal die letzten in den betreffenden Zweigen sind, also es brechen von insgesamt 36 starken Zweigen 23 gerade bei $K' = 55$ ab. Mit $K' > 55$ ist keine einzige Linie gefunden worden, während mit Hilfe der Kombinationsdifferenzen des gemeinsamen Anfangszustandes der vier Banden von den 12 — 12 $R(55)$-, $Q(56)$- bzw. $R(56)$-Linien wenigstens einige gewiß aufgefunden werden könnten, wenn sie vorhanden wären.

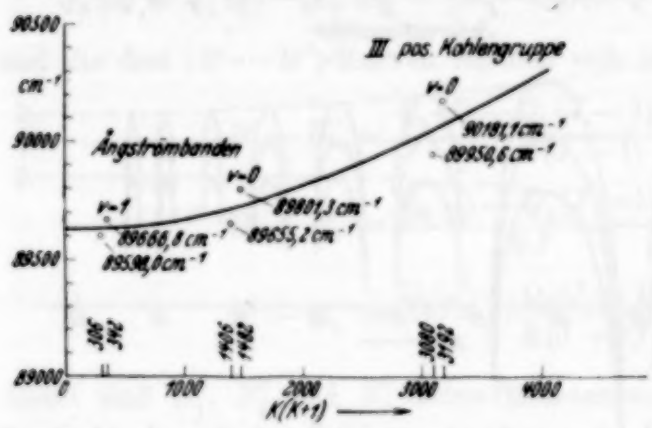


Fig. 2.

Da ein Übergang zwischen dem Grundzustand $X\,^1\Sigma^+$ des CO-Moleküls und dem Endzustand $a\,^3\Pi$ der dritten positiven Kohlengruppe, nämlich das sogenannte Cameron-Bandensystem, bekannt ist, kann man die Höhe der Prädissoziationsstelle, vom Grundzustand des CO-Moleküls gerechnet, bestimmen. Man erhält $48434 + 41516{,}6 = 89950{,}6$ cm^{-1} als unteren ($K = 55$) und $48434 + 41747{,}1 = 90181{,}1$ cm^{-1} (bei $K = 56$) als oberen Grenzwert. Daraus müssen noch wegen des Einflusses der Rotation einige hundert cm^{-1} subtrahiert werden[1]).

[1]) G. Herzberg, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **10**, 207, 1931.

Es mag nun vielleicht kein Zufall sein, daß diese Werte auffallend gut mit den bei den Ångström-Banden gefundenen Resultaten übereinstimmen[1]; wir dürfen etwa annehmen, daß die Ursache der beiden Prädissoziationen und die der Perturbationen dieselbe sei[2]. In Fig. 2 sind die verschiedenen Prädissoziationshöhen nach einer Methode von Buttenbänder und Herzberg[3] mit der Abszisse $K(K+1)$ dargestellt. Obwohl Daten verschiedener Bandensysteme angewendet wurden, zeigt die Kurve einen durchaus einheitlichen Verlauf.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften durchgeführt, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

---

[1]) D. Coster u. F. Brons, Physica **1**, 634, 1934; R. Schmid u. L. Gerö, ZS. f. Phys. **93**, 656, 1935. — [2]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Während der Korrektur erschien ein Bericht von J. Brons (Nature **135**, 873, 25. Mai 1935), der sich mit der Prädissoziation in den III. positiven Kohlenoxydbanden beschäftigt und sie mit der in den Ångströmbanden gefundenen in Zusammenhang bringt. — [3]) G. Büttenbänder u. G. Herzberg, Ann. d. Phys. (5) **21**, 577, 1934/35.

Eine neue Methode zur Erzeugung kurzer, ungedämpfter, elektromagnetischer Wellen großer Intensität.

Von **A. Arsenjewa-Heil** und **O. Heil** in Bormio.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1935.)

Ein neues Prinzip zur Schwingungserzeugung wird beschrieben, bei dem die Schwingungsenergie aus einem Elektronenstrahl herausgekoppelt wird, ohne daß die schwingenden Elektroden von Elektronen getroffen werden. Nach der Berechnung kann sich bis zu 35% der Elektronenstrahlenergie in Schwingungsenergie verwandeln. Die Berechnung gibt außerdem Aufschluß über das Einschwingen, die Stabilität und die Modulierbarkeit des Generators.

Die Erzeugung ungedämpfter, elektromagnetischer Wellen großer Intensität in dem Wellenlängenbereich von 1 m bis herab zu wenigen Zentimetern[1]) bietet heute noch Schwierigkeiten. Daß man in diesem Wellenlängenbereich nicht die bei längeren Wellen üblichen Intensitäten erzeugen kann, beruht im wesentlichen auf zweierlei Schwierigkeiten:

1. Die Elektronen sind zu träge. Die Flugzeit der Elektronen zwischen den Elektroden ist vergleichbar mit der Zeit einer Schwingungsperiode oder sogar größer als diese

2. Die Elektroden der Röhren müssen für kurze Wellen möglichst klein sein, da sie die Kapazität des Schwingungskreises bilden. Zur Erzeugung großer Energien dagegen müssen die Elektroden möglichst groß sein, damit sie die vom Elektronenaufprall erzeugte Wärme abstrahlen können. Die beiden Forderungen, kurze Wellen und große Energie, können demnach nicht gleichzeitig erfüllt werden und stehen im Widerspruch zueinander.

Bei dem hier beschriebenen Generatorprinzip werden diese Schwierigkeiten auf folgende Weise umgangen:

1. Die endliche Flugzeit der Elektronen, die sonst störend wirkt, wird gerade benutzt, um den Elektronenstrom zu steuern.

2. Die Elektronen treffen überhaupt nicht auf die schwingenden Elektroden auf. Ein Elektronenstrahl durchfliegt diese Elektroden und die Schwingungsenergie wird aus dem Elektronenstrahl herausgekoppelt. Dadurch wird eine Erwärmung der kleinen schwingenden Elektroden ganz vermieden.

---

[1]) Zusammenfassende Darstellungen: K. Kohl, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **9**, 1930; H. E. Hollmann, Hochfrequenztechnik und Elektroakustik **44**, 37, 1934.

Das Generatorprinzip.

Das Generatorprinzip sei an Hand der schematischen Fig. 1 erläutert. Fig. 1a und b zeigen Elektrodenanordnungen und Fig. 1c zeigt den zugehörigen Potentialverlauf. Das negative Potential ist nach oben aufgetragen, so daß man sich die Elektronen veranschaulichen kann durch Kugeln, die auf diesem Potentialverlauf entlang rollen. Von der Kathode *A* werden Elektronen emittiert und durch die auf konstantem positiven Potential befindliche Elektrode *B* beschleunigt. Die Elektronen werden dann abgebremst und treten ein in die Elektrode *C*, die einen Faraday-Käfig darstellt. Nach Durchfliegen des Käfigs werden die Elektronen wieder beschleunigt durch die Elektrode *D*, welche mit der Elektrode *B* direkt verbunden ist und das gleiche Potential hat wie letztere. Die hinter der Elektrode *D* austretenden Elektronen können wieder abgebremst und aufgefangen werden. Der Mechanismus der Schwingungserzeugung spielt sich auf der Strecke zwischen den Elektroden *B* und *D* ab. Die Elektrode *C* ist die elektrisch schwingende Elektrode, was in den Figuren durch den schematisch eingezeichneten Schwingungskreis angedeutet ist. Die von *B* nach *C* fliegenden Elektronen bilden einen Zustrom negativer Ladung zu dem Käfig. Die von *C* nach *D* fliegenden Elektronen bilden einen Abstrom negativer Ladung von dem Käfig. Die Elektronen im Innern des Käfigs verhalten sich nach außen hin so, als säßen sie auf dem Metall des Käfigs. Wichtig ist die Verweilzeit der Elektronen im Innern des Käfigs und durch sie kommt eine Steuerung des Stromes zustande. Die Verweilzeit hängt von der Geschwindigkeit der Elektronen ab, d. h. sie ist abhängig von dem Potential des Käfigs im Moment des Elektroneneintritts. Wir nehmen an, daß der Schwingungskreis schwingt und das Potential des Käfigs sich zeitlich sinusförmig ändert. Der Potentialverlauf in Fig. 1c schwankt dann zwischen den punktiert gezeichneten Linien hin und her. Bei geeignet gewählter Länge des Käfigs kann man erreichen, daß die in der negativen Halbperiode eintretenden, langsamen Elektronen den Käfig zum größten Teil in der nachfolgenden, positiven Halbperiode verlassen, während die in der positiven Halbperiode eintretenden, schnellen Elektronen den Käfig

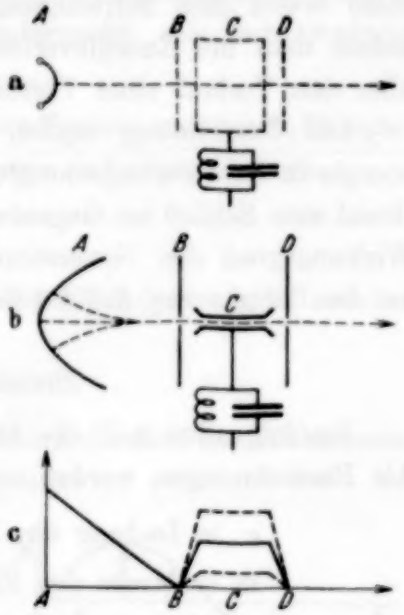


Fig. 1.

zum größten Teil in derselben positiven Halbperiode verlassen. Es überwiegt demnach während der positiven Halbperiode das Abströmen der Elektronen aus dem Käfig, und in der negativen Halbperiode überwiegt das Zuströmen der Elektronen in den Käfig. Das bedeutet eine Unterstützung und Entdämpfung der vorhandenen Schwingung. Oder mit anderen Worten gesagt: Es entsteht infolge der verschiedenen Verweilzeiten der Elektronen eine pulsierende Raumladung im Innern des Käfigs und diese pulsierende Raumladung unterstützt und entdämpft die Schwingung. Wieviel Energie auf diese Weise dem Schwingungskreis zugeführt wird, läßt sich berechnen, indem man die Energieverluste der einzelnen Elektronen berechnet und über den Verlauf einer Periode summiert.

Die Berechnung ergibt, daß maximal 35% der Elektronenstrahlenergie in Schwingungsenergie verwandelt wird. Da man den Elektronenstrahl zum Schluß im Gegenfeld abbremsen kann, so kann der tatsächliche Wirkungsgrad des Generators nahezu 100% betragen. Außerdem folgt aus der Berechnung, daß der Generator selbst anschwingt und stabil arbeitet.

Berechnung des Generators.

Im folgenden soll die Berechnung des Generators gegeben werden. Als Bezeichnungen werden eingeführt:

e = Ladung des Elektrons,
m = Masse des Elektrons,
v = Geschwindigkeit des Elektrons,
p = Potential des Faraday-Zylinders,
p_1 = Potential beim Elektroneneintritt,
p_2 = Potential beim Elektronenaustritt,
V = mittleres Potential des Faraday-Zylinders (angelegte Spannung),
A = Amplitude der Schwingung,
ω = Kreisfrequenz $= 2\pi\nu$,
T = Elektronenverweilzeit im Faraday-Zylinder,
l = Flugstrecke der Elektronen im Faraday-Zylinder,
C = Kapazität des Schwingungskreises,
J = Elektronenstromstärke,
N = Nutzeffekt,
E = Entdämpfung.

Aufgabe der Berechnung ist es:

1. die günstigsten Größen von V, A und l zu finden und zahlenmäßige Resultate zu geben für den Nutzeffekt. Als Nutzeffekt wird das Verhältnis definiert:

$$N = \text{Nutzeffekt} = \frac{\text{gewonnene Schwingungsenergie}}{\text{mittlere Elektronenstrahlenergie (J. V.)}}.$$

Aufgabe der Berechnung ist es:

2. festzustellen, ob der Generator selbst einschwingt und ob er in dem Arbeitspunkt stabil arbeitet. Zu dem Zweck wird der Begriff Entdämpfung E eingeführt und als Funktion von V und A untersucht. Als Entdämpfung wird das Verhältnis definiert:

$$E = \text{Entdämpfung} = \frac{\text{dem Schwingungskreis pro Periode zugeführte Energie}}{\text{im Schwingungskreis enthaltene Energie}}.$$

Die Berechnung.

Der zeitliche Potentialverlauf des Faraday-Zylinders ergibt sich zu (siehe Fig. 2):

$$p = V + A \cdot \sin \omega t.$$

Die Elektronengeschwindigkeit v als Funktion der Zeit des Elektroneneintritts in den Faraday-Zylinder ergibt sich aus:

$$\frac{m v^2}{2} = e \cdot (V + A \sin \omega t)$$

zu

$$v = \sqrt{\frac{2e}{m} \cdot (V + A \sin \omega t)}.$$

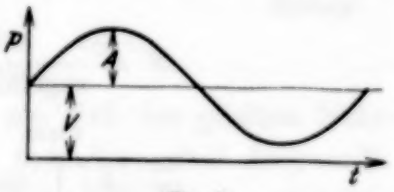


Fig. 2.

Die Elektronenverweilzeit T im Faraday-Zylinder ist:

$$T = \frac{l}{v} = \frac{l}{\sqrt{\frac{2e}{m} \cdot (V + A \sin \omega t)}}.$$

Das Elektronenaustrittspotential p_2 als Funktion der Eintrittszeit ergibt sich als:

$$p_2 = V + A \sin \omega (t + T) = V + A \cdot \sin \omega \left(t + \frac{l}{\sqrt{\frac{2e}{m} (V + A \sin \omega t)}} \right).$$

Der Energieverlust des Elektrons ist gleich dem Energiegewinn des Schwingungskreises $= e \cdot (p_2 - p_1) =$ Energiegewinn $= e \cdot A \cdot (\sin \omega (t + T) - \sin \omega t)$.

Es fließe ein konstanter Strom von Elektronen in den Faraday-Zylinder (n Elektronen pro Sekunde). Der gesamte Energiegewinn des Schwingungskreises während einer Periode beträgt dann:

$$n \cdot e \cdot A \int_0^{2\pi/\omega} (\sin\omega(t+T) - \sin\omega t)\,\mathrm{d}t,$$

$$= J \cdot A \int_0^{2\pi/\omega} \sin\omega(t+T)\,\mathrm{d}t$$

$$= J \cdot A \int_0^{2\pi/\omega} \sin\omega\left(t + \frac{l}{\sqrt{\frac{2e}{m}(V + A\sin\omega t)}}\right)\mathrm{d}t.$$

Der pro Sekunde dem Schwingungskreis zufließende Energiestrom ist gleich:

$$\frac{\omega}{2\pi} \cdot J \cdot A \int_0^{2\pi/\omega} \sin\omega\left(t + \frac{l}{\sqrt{\frac{2e}{m} \cdot (V + A\sin\omega t)}}\right)\mathrm{d}t.$$

Von Interesse ist 1. der *Nutzeffekt* N, der das Verhältnis darstellt:

$$N = \frac{\text{zufließender Energiestrom}}{\text{zugeführte Elektronenstrahlenergie}}.$$

$$N = \frac{\frac{\omega}{2\pi} \cdot A \cdot \int_0^{2\pi/\omega} \sin\omega\left(t + \frac{l}{\sqrt{\frac{2e}{m} \cdot (V + A\sin\omega t)}}\right)\mathrm{d}t}{V}.$$

Von Interesse ist 2. die *Entdämpfung* E, die das Verhältnis darstellt:

$$E = \frac{\text{pro Periode zugeführte Energie}}{\text{im Schwingungskreis vorhandene Energie}}.$$

$$E = \frac{J \cdot \int_0^{2\pi/\omega} \sin\omega\left(t + \frac{l}{\sqrt{\frac{2e}{m} \cdot (V + A \cdot \sin\omega t)}}\right)\mathrm{d}t}{\frac{1}{2} C \cdot A},$$

wobei C die wirksame Kapazität des Schwingungskreises bedeutet.

Ergebnisse der Berechnung.

In Fig. 3 sind einige Kurven gezeigt, die den Energieverlust der Elektronen während des Verlaufs einer Periode veranschaulichen. Dieser Energieverlust der Elektronen ist gleich dem Energiegewinn des Schwingungskreises. Über die Periode gemittelt ist er positiv und gleich der Differenz der schraffierten Flächenstücke. Die verschiedenen Kurven in Fig. 3a, b, c und d gelten für verschiedene Werte der Amplitude A und der

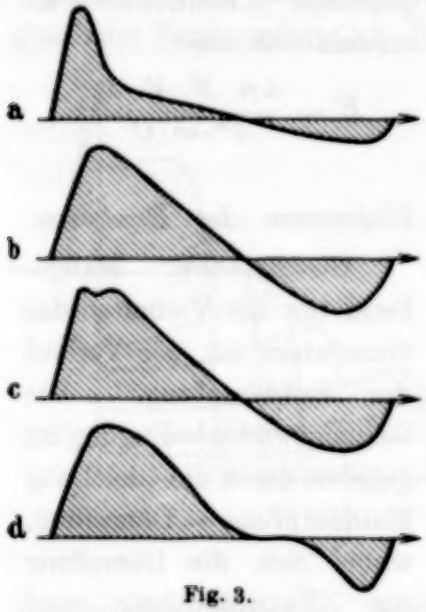


Fig. 3.

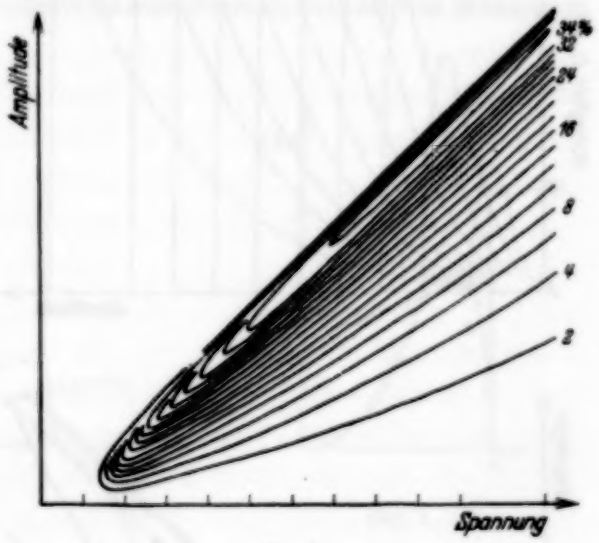


Fig. 4.

mittleren Käfigspannung V. Kurve c stellt den Fall des größten Nutzeffektes von 35% dar. In Kurve d ist ein besonderer Fall dargestellt. Nämlich das langsamste Elektron verweilt drei halbe Perioden, das schnellste Elektron verweilt eine Periode im Käfig.

Zu dem Arbeitsdiagramm des Generators kommen wir erst, wenn Nutzeffekt und Entdämpfung für sämtliche Werte von A und V bekannt sind. Sie wurden berechnet und sind in den Fig. 4, 5, 6 und 7 dargestellt.

Nutzeffekt. In Fig. 4 ist der Nutzeffekt in Prozenten als Funktion von A und V dargestellt. Es wurde die Darstellung durch Höhenlinien gewählt. Fig. 5 zeigt einige Schnitte durch diesen Berg für verschiedene Werte von V = konstant. Die Punkte, durch die die Schnitte gelegt wurden, sind in Fig. 4 auf der V-Achse markiert. Für das Maximum des Nutzeffektes gilt

$$\frac{v \cdot l}{\sqrt{\frac{2e}{m} \cdot V}} = 0{,}173.$$

Entdämpfung. In Fig. 6 ist die Entdämpfung als Funktion von A und V durch Höhenlinien dargestellt. Fig. 7 zeigt Schnitte durch diese Fläche für verschiedene Werte von V = konstant. Die Punkte, durch die die Schnitte gelegt wurden, sind in Fig. 6 auf der V-Achse markiert. Die Fig. 4, 5, 6 und 7 haben bezüglich A und V den gleichen Maßstab. Die Entdämpfung ist nur relativ wiedergegeben. Der jeweilige Absolutwert ermittelt sich aus:

$$E = \frac{4\pi \cdot N \cdot V \cdot J}{A^2 \cdot \omega \cdot C};$$

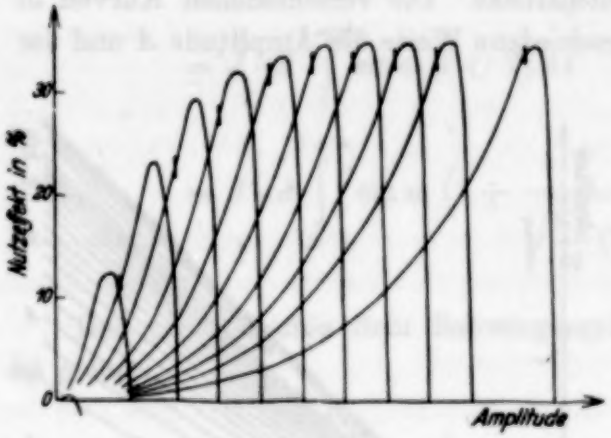


Fig. 5.

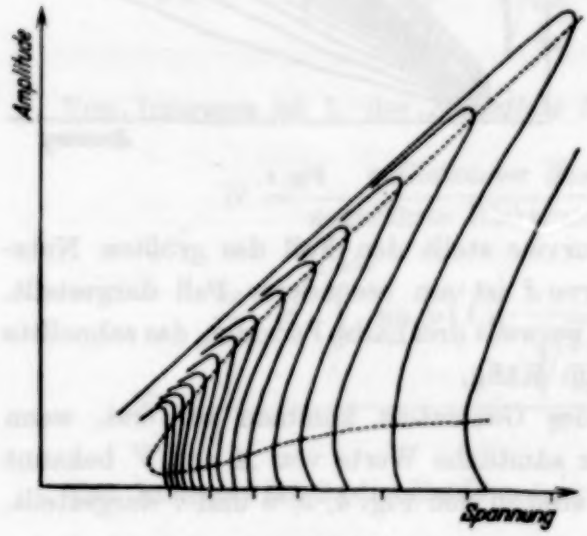


Fig. 6.

Diskussion der Ergebnisse.

Gleichgewicht. Maßgebend für das Verhalten des Generators ist der Verlauf der Entdämpfung. Die Gleichgewichtsbedingung ist gegeben durch die Gleichung Entdämpfung = Dämpfung, wobei sich die Dämpfung aus Nutzdämpfung und Eigendämpfung zusammensetzt. Die Nutzdämpfung soll groß sein verglichen mit der Eigendämpfung.

Stabilität. Die Stabilitätsbedingung ist gegeben durch

$$\frac{\partial E}{\partial A} < 0.$$

Sobald dieser Differentialquotient positiv wird und die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist, reißt die Schwingung ab. Aus diesen beiden Bedingungen und den beiden Diagrammen Fig. 6 und 4 läßt sich das ganze Verhalten des Generators ableiten.

Man könnte durch besondere Schaltmaßnahmen, unter Verwendung des abgebremsten Elektronenstrahles, V von A abhängig machen. Jedoch wird gewöhnlich V unabhängig von der Amplitude A sein. Für diesen

Fall erhalten wir im A-V-Diagramm zwei Bereiche stabiler Schwingungen, einen bei kleinen Amplituden, der uns nicht interessiert, und einen bei großen Amplituden. Beide Bereiche hängen im Gebiet kleiner Amplituden und kleiner Spannungen zusammen. Die punktierte Linie in Fig. 6 stellt die Grenze dieser Bereiche dar. In dem mittleren Bereich des A-V-Diagramms sind keine stabilen Schwingungen möglich. In diesem Bereich kann die Amplitude wachsen für den Fall, daß die Entdämpfung größer ist als die Dämpfung, oder abnehmen für den Fall, daß die Dämpfung größer oder gleich der Entdämpfung ist. Der obere stabile Bereich enthält das Maximum

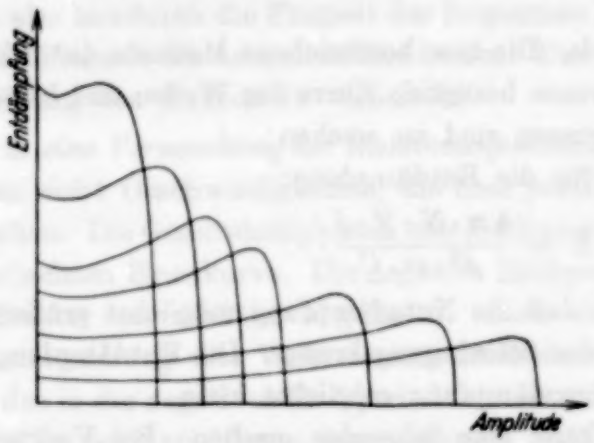


Fig. 7.

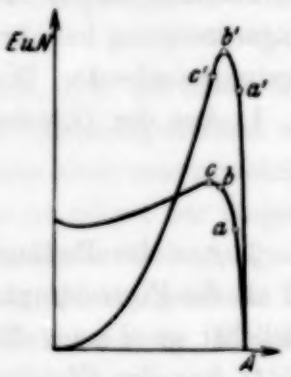


Fig. 8.

des Nutzeffektes in sich. Auf den Kurven der Fig. 5 ist die Grenze dieses stabilen Bereiches durch Striche markiert. Diese Grenzen entsprechen den Maxima der zugehörigen Kurven in Fig. 7.

Verhalten bei variabler Belastung. An Hand der Fig. 8 sei beispielsweise das Verhalten des Generators bei konstantem V und variabler Belastung gezeigt. Es sind die zwei zugehörigen Kurven für Entdämpfung und Nutzeffekt dargestellt. Bei geringer Belastung geht der Generator von selbst in den Punkt a bzw. a'. Bei Steigerung der Belastung steigt die Ausbeute bis zum Maximum des Nutzeffektes in Punkt b' bzw. b und sinkt wieder bis zum Maximum der Entdämpfung in Punkt c' bzw. c. In diesem Punkte reißt die Schwingung ab.

Der Einschwingungsvorgang. Wir können aus dem Diagramm 6 auch ablesen, wie der Generator beim Einschalten einschwingt. Wir geben zunächst sämtlichen Elektroden der Röhre außer dem Käfig ihre Betriebsspannungen. Wird nun die Käfigspannung V angelegt, so steigt sie infolge der Selbstinduktion der Zuleitung relativ langsam an. Der Generator wird sich in jedem Moment dieses Spannungsanstieges im Gleichgewichtszustand

befinden. Da die Dämpfung immer konstant bleibt, läuft der Generator auf einer Kurve konstanter Entdämpfung entlang, und zwar auf dem oberen, fast geradlinigen Ast der Kurve (Fig. 6).

Erst wenn V bis zum Umkehrpunkt dieser Kurve gesteigert wird, reißt die Schwingung ab.

Die Modulation. Infolge der Geradlinigkeit des soeben beschriebenen Kurvenastes kann man durch Variieren von V die Amplitude fast proportional, d. h. fast verzerrungsfrei modulieren. Da die Kurve bis nahe zum Nullpunkt läuft, läßt sich beinahe die ganze Energie des Generators modulieren.

Die Grenzen der Methode. Die hier beschriebene Methode der Schwingungserzeugung hat ihre Grenze bezüglich Kürze der Wellen und bezüglich Leistungsausbeute. Die Grenzen sind zu ersehen:

1. Aus der Gleichung für die Entdämpfung:

$$E = \frac{4\pi \cdot N \cdot V \cdot J}{A^2 \cdot \omega \cdot C}.$$

2. Aus der Bedingung, daß die Nutzdämpfung möglichst größer sein soll als die Eigendämpfung des Schwingungskreises. Die Entdämpfung soll möglichst groß sein, die Eigendämpfung möglichst klein.

1. Aus der Gleichung kann man folgendes ersehen: Bei Verkürzung der Wellenlänge bleibt die Entdämpfung nur konstant, wenn gleichzeitig die Kapazität proportional verkleinert wird und die Elektronenstromstärke konstant bleibt. Das bedeutet eine der Wellenlängenverkürzung proportionale Erhöhung der Elektronenstromdichte. Es wächst nämlich die Kapazität unter sonst gleichen Bedingungen ungefähr proportional mit dem Elektronenstrahlquerschnitt. Also wird man um so kürzere Wellen erzeugen können, je höhere Elektronenstromdichten man erzeugen kann. Man wird die in der Elektronenoptik üblichen Mittel zur Strahlenkonzentration anwenden[1]).

2. Die Eigendämpfung des Schwingungskreises setzt sich zusammen aus Ohmscher Dämpfung und aus Dielektrizitätsverlusten. Die Strahlungsdämpfung zählt zur Nutzdämpfung. Die Ohmsche Dämpfung hält man gering durch Anwendung breiter Metallbügel oder Metallrohrbügel als Selbstinduktionen. Die Dielektrizitätsverluste vermeidet man, indem man den Schwingungskreis ganz in das Röhreninnere verlegt.

Wie weit man die Elektronendichte steigern und die Eigendämpfung verringern kann, muß das Experiment zeigen.

[1]) Siehe z. B. E. Brüche u. O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik. Berlin, Julius Springer, 1934.

Vernachlässigungen bei der Berechnung.

Bei der Berechnung wurde die Annäherungszeit und Entfernungszeit der Elektronen zu und vom Faraday-Zylinder nicht beachtet. Ebenso wurde der Durchgriff des äußeren Feldes in den Faraday-Zylinder außer acht gelassen. Die Berücksichtigung führt zu folgendem: Der Durchgriff wirkt sich so aus, als seien die Annäherungs- und Entfernungswege größer. Die endliche Annäherungs- und Entfernungszeit bewirkt

1. *eine scheinbare Verlängerung von l.* Diese scheinbare Verlängerung von l ist für langsame Elektronen größer als für schnelle Elektronen. Es wird also hierdurch die Flugzeit der langsamen Elektronen mehr vergrößert als die Flugzeit der schnellen Elektronen. Das kann bei geeigneter Dimensionierung den Nutzeffekt verbessern.

2. *eine Verwaschung der Elektronengeschwindigkeit*, d. h. die Elektronen haben nicht Geschwindigkeiten, die dem jeweiligen Eintrittspotential entsprechen. Die Geschwindigkeiten entsprechen vielmehr einer unsymmetrisch abgeflachten Sinuskurve. Die negative Halbperiode ist wegen der längeren Laufzeiten am meisten abgeflacht. Auch das bedeutet bei geeigneter Dimensionierung eine Verbesserung des Nutzeffektes, da ein größerer Teil von den in der negativen Halbperiode eintretenden Elektronen den Faraday-Käfig im positiven Spannungsmaximum verläßt. Die Diagramme 4 bis 7 werden sich in Wirklichkeit infolge der Vernachlässigungen etwas verformen, jedoch ihr wesentlicher Charakter bleibt erhalten.

Praktische Ausführung.

Man wird zur Vermeidung von Energieverlusten über die Zuleitungen immer zwei Systeme in einer Röhre im Gegentakt arbeiten lassen. Fig. 9 zeigt einen Schnitt durch eine solche Anordnung. Die beiden Elektroden C werden durch einen Selbstinduktionsbügel miteinander verbunden. Die Spannungszuleitung muß auf der Mitte dieses Bügels liegen. Die Übergänge von Elektrode B nach C und von C nach D wirken wie elektrische Sammellinsen auf den Elektronenstrahl und erhöhen seine Konzentration. Dazu kann man noch die in Braunschen Röhren übliche Gaskonzentration verwenden[1]).

Die Elektronenstrahlen enthalten nach dem Austritt aus Elektrode D Elektronen verschiedener Geschwindigkeit. Mit einer Anordnung nach Fig. 10 kann man die Elektronen stufenweise abbremsen und auffangen. Ein System paralleler Metallplatten steht etwas schräg zur Richtung des

[1]) Siehe Fußnote 1, S. 752.

Elektronenstrahles. Die Platten sind von links nach rechts stufenweise negativer. Die punktierten Linien zeigen die Bahnen der Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten. Man kann auch die Elektronen mit ihrer vollen Geschwindigkeit auf eine wassergekühlte Elektrode fallen lassen.

Fig. 9.

Fig. 10.

Die Hauptsache ist jedoch, daß die Wärmeentwicklung durch Elektronenaufprall genügend weit entfernt von den kleinen schwingenden Elektroden gelegt werden kann.

Zum Schluß sei noch ein Zahlenbeispiel gegeben. In einer Röhre erzeuge man zwei gebündelte Elektronenstrahlen von je 50 mA. Die Beschleunigungselektroden bekommen 10000 Volt, die beiden Schwingelektroden 4000 Volt. Die Elektronenstrahlen haben eine wirksame Energie von (100 mA · 4000 Volt) = 400 Watt. Bei einem Nutzfaktor von 35% bekommt man 140 Watt Schwingleistung. Man wird in der Praxis mit einem Nutzeffekt von 25% rechnen können, was eine Nutzleistung von 100 Watt bedeutet. Die Länge l des Faraday-Zylinders beträgt dabei für eine 20 cm-Welle etwa 5 mm.

Untersuchungen im ultraweichen Röntgengebiet.

I. Über einen Spektrographen für relative Messungen.

Von **Ernst A. W. Müller** in Bonn.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1935.)

Eine Modifizierung des von Prins gegebenen Ausdruckes für das maximal erreichbare Auflösungsvermögen bei Plangitterspektrographen ergibt, daß dieses im wesentlichen nur mit dem Abstand Gitter-photographische Schicht wächst. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurde ein Spektrograph für relative Messungen, insbesondere zur Bestimmung der Intensitätsverteilung innerhalb der weichen Röntgenlinien gebaut, bei dem Röntgenröhre, Spaltsystem und Gitterträger zu einer festen Einheit verbunden sind. Konstruktion und Justierung werden beschrieben.

Einleitung. Der Konstruktion wurde die zuerst von Thibaud[1]) angegebene Untersuchungsmethode zugrunde gelegt, nach der durch zwei Spalte S_1 und S_2 ein hinreichend paralleles Bündel von Röntgenstrahlen ausgeblendet wird, das streifend auf ein Gitter G fällt, um dort gebeugt zu werden.

Um scharfe Linien zu erhalten, ist man in der Plangitterspektroskopie wegen des Fehlens einer Fokussierungsmöglichkeit auf enge Bündel angewiesen, die aber nicht zu eng sein dürfen, um nicht die wirksame Gitterstrichzahl und damit das Auflösungsvermögen zu beschränken. Einen Ausdruck für das maximal erreichbare Auflösungsvermögen hat Prins gegeben[2]). Wenn man nicht wie Prins die Vereinfachung einführt, daß die Abstände l_1 (Spalte S_1—Gitter) und l_2 (Gitter—photographische Schicht) gleich sind, so ergibt sich, daß das maximal erreichbare Auflösungsvermögen im wesentlichen durch l_2 bestimmt wird:

$$A_{\max} = \sqrt{\frac{2\,l_1\,l_2\,\lambda\,n^2}{d^2\,\{l_2\sin^2\varphi + l_1\sin^2(\varphi+\alpha)\}}} \sim \frac{n}{d\sin(\varphi+\alpha)}\sqrt{2\,\lambda\,l_2}$$
$$(\varphi \lessdot \varphi+\alpha),$$

wo n die Ordnungszahl, d die Gitterkonstante, φ den Winkel zwischen einfallendem Strahl und Gitterebene, sowie $\varphi+\alpha$ den Winkel zwischen gebeugtem Strahl und Gitterebene bezeichnet. Der Vorteil der Verwendung von kleinem l_1 liegt in der Steigerung der Intensität bei sonst gleicher Dispersion und gleichem Auflösungsvermögen.

---

[1]) J. Thibaud, Rev. d'Opt. **5**, 97, 1926. — [2]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **68** 618, 1931.

Ist die benutzte Gitterstrichzahl zu groß, so steigt das Auflösungsvermögen nicht mehr, sondern es treten zusätzliche Linienstrukturen auf, worauf Prins schon früher hingewiesen hat. Es ist deshalb von der von Siegbahn vorgeschlagenen Methode, den zweiten Spalt durch ein entsprechend schmales Gitter zu ersetzen, kein Gebrauch gemacht, da auch in diesem Falle noch eine Schneide vor dem Gitter angebracht werden muß zwecks Einschränkung der Strichzahl[1]) und Abblendung des direkten Strahles, andererseits aber durch Einführung einer Schneide das hier mitgeteilte Konstruktionsprinzip der Vereinigung von Röntgenröhre, Spaltsystem und Spektrograph zu einer festen Einheit nicht durchgeführt werden konnte. Übrigens läßt sich auch ohne Schneide genau die wirksame Gitterpartie bei dem hier zur Verfügung stehenden Hilger-Gitter von 1 cm Breite mit 11380 Strichen angeben (siehe unten).

Die verwendete Röntgenröhre ist eine Metallröhre vom Siegbahn-Typ. Der Brennfleck kann auf Grund der angebrachten weitgehenden Justier-

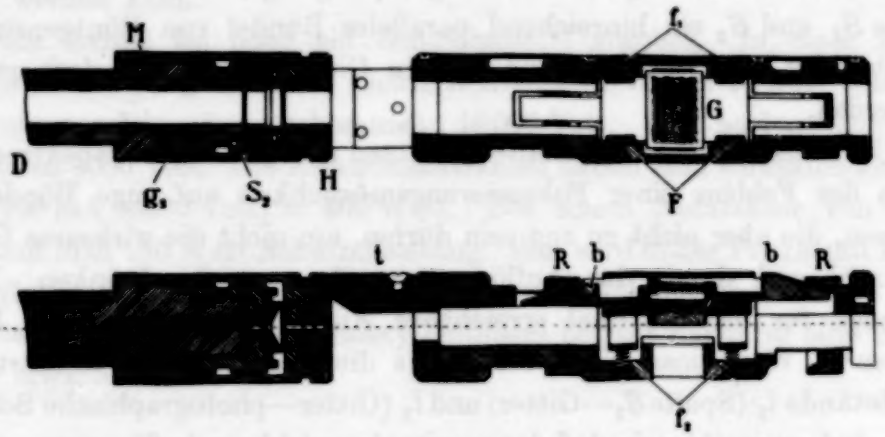


Fig. 1.

möglichkeiten leicht in die Achse des Spaltsystems gebracht werden. Meist wurden Oxydkathoden verwendet. Als Träger diente Nickelinwiderstandsband von 0,1 bis 0,2 mm Dicke, das nach Einspannen in den Kathodenhalter und Erhitzen bis zum Beginn dunkelster Rotglut mit Bariumhydroxydpulver betupft wurde, welches sofort schmilzt und ziemlich gleichmäßig über das ganze Band läuft (nicht zu dicke Schicht!). Die dann durch Erhitzen auf helle Rotglut erhaltene Oxydkathode hatte große Haltbarkeit.

Spektrograph. Ein an die Röntgenröhre angeschraubtes Messingrohr D, dessen Hohlraum einen spaltähnlichen Querschnitt von 0,5 × 7,0 qmm hat,

[1]) M. Renninger, ZS. f. Phys. **78**, 510, 1932; J. A. Prins, ebenda **81**, 507, 1933.

trägt auf seinen Enden aufgeschraubt zwei gleiche Spaltkappen S_1 und S_2 mit einem Abstand von 20 cm voneinander, deren Spaltbacken durch kleine Messingrahmen in ihrer unter einem Meßmikroskop eingestellten Lage festgehalten werden. Die bei g_2 aufgeschraubte Hülse H hat eine plangeschliffene Fläche zum Aufkitten eines Fensters und ist bei t mit dem Rahmen für den eigentlichen Gitterträger verschraubt.

Das Glasgitter G wird durch kleine Kupferbleche in einer genau passend geschnittenen Vertiefung eines Trägers gehalten, der unter dem Druck

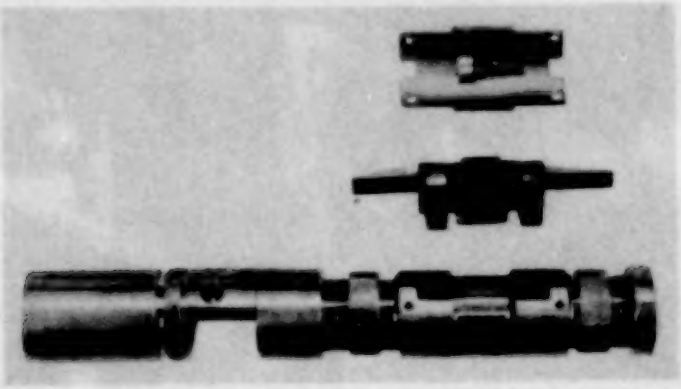


Fig. 2.

der Federn f_1 auf den polierten Flächen F senkrecht zur Gitteroberfläche im Rahmen gleiten kann. Die Federn f_2 drücken den Gitterträger an den angeschraubten, abgeschrägten Stahlstücken b gegen zwei sich um die Achse des Spaltrohres drehende, mit Muttergewinde versehene Ringe R. Durch Drehen dieser Ringe kann auf reproduzierbare Weise für jede beliebige Gitterzone jeder beliebige Einfallswinkel φ zwischen 0 und 5^0 eingestellt werden.

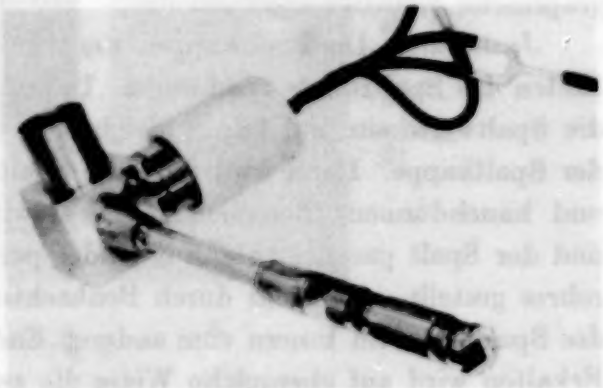


Fig. 3.

Die durch diese Anordnung erreichte Raumersparnis ermöglicht es, den mit der Röntgenröhre zusammengeschraubten Spektrographen in ein an den Verschlußdeckel des Hochvakuumgehäuses angelötetes Tombakrohr einzuschieben, das wegen seiner Biegsamkeit eine Neigung des ganzen

Systems gegenüber dem Gehäuse gestattet. Das auf das freie Ende dieses Tombakrohres aufgelötete Messingrohr besitzt einen Mantelschliff, der auf den entsprechenden Kernschliff an der Röntgenröhre mittels Gummidichtung aufgesetzt wird. Die Röntgenröhre sitzt in einer Klammer, die nach dem Leerpumpen des Hochvakuumspektrographen in gewünschter Stellung zum Gehäuse auf einem stabilen, am Gehäuse befestigten

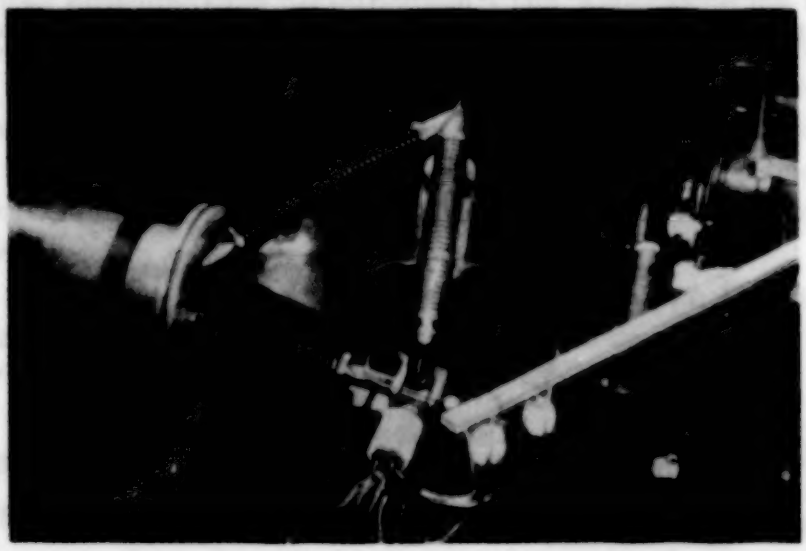


Fig. 4.

L-Träger festgeschraubt wird (Fig. 4). Die Kassette wird vom anderen Ende des Spektrographengehäuses eingeführt (Abstand Gitter—photographische Schicht: meist 50 cm).

Justierung. Die Spaltkappen werden nacheinander auf die zugehörigen Enden des Spaltrohres geschraubt. Unter einem Meßmikroskop stellt man die Spaltweite ein und bringt gleichzeitig die Spaltmitte in die Drehachse der Spaltkappe. Dann wird die erste Spaltkappe nach leichtem Erwärmen und hauchdünnem Bestreichen des Gewindes mit Picein aufgeschraubt und der Spalt parallel zu den einander parallelen Innenwänden des Spaltrohres gestellt, was leicht durch Beobachtung der mehrfachen Reflexionen des Spaltbildes im Innern vom anderen Ende des Rohres her gelingt. Nach Erkalten wird auf ebensolche Weise die zweite Spaltkappe aufgeschraubt. Es wird nunmehr durch den ersten Spalt hindurch beobachtet und die zweite Spaltkappe gedreht, bis die zu S_1 senkrecht verlaufenden farbigen Bänder verschwinden und nur eine Farbe das Gesichtsfeld erfüllt.

Auch der mit der Hülse H verschraubte Gitterträger wird dann justiert, solange das schwach mit Picein bestrichene Gewinde noch warm ist. Man

beobachtet den durch eine vor S_1 angebrachte Glühbirne beleuchteten Spalt S_2 und sein von der Gitteroberfläche gespiegeltes Bild und macht beide durch Drehen von H parallel. Abgesehen davon, daß für Strukturuntersuchungen eine jetzt meist noch vorhandene schwache Konvergenz der Linien ohne Bedeutung ist, läßt sich an Hand einer Röntgenaufnahme durch eine einfache geometrische Überlegung ermitteln, um welchen Winkel die Hülse H noch zu drehen ist.

Da nur eine ungefähre Kenntnis des Reflexionswinkels nötig ist, genügt eine Eichung des Gitterträgers mit sichtbarem Lichte einer vor S_1 an-

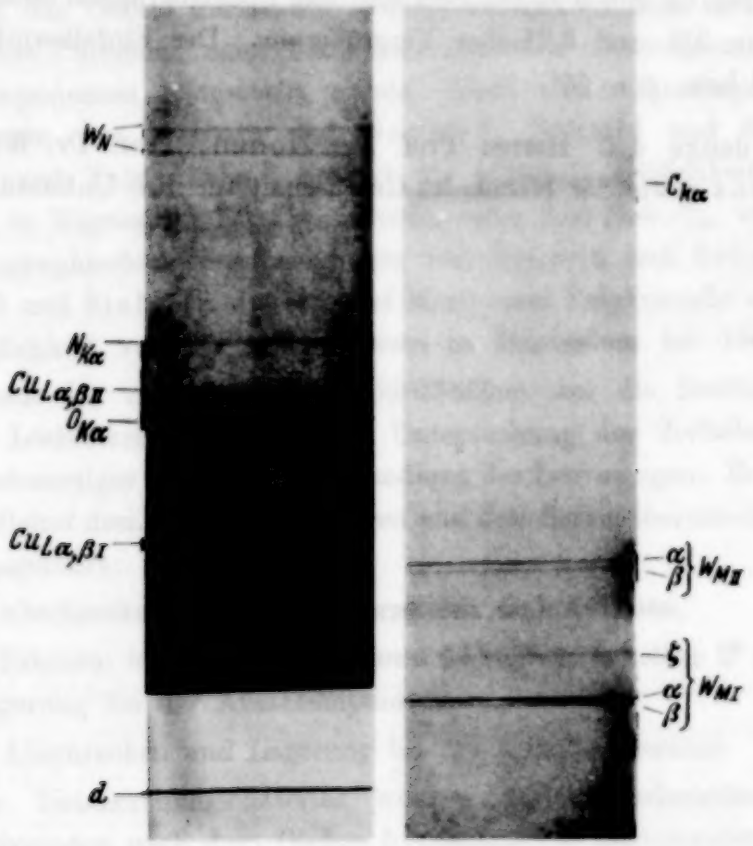


Fig. 5.

gebrachten kleinen Glühbirne. Die beiden zu den Gitterstrichen parallelen Kanten des Glaskörpers geben dann Anlaß zu Beugungserscheinungen des aus S_2 austretenden diffusen Lichtes, das teils am Gitter vorbeigeht, teils an seiner Oberfläche reflektiert wird. Durch Ausmessung der Beugungsmaxima (auf photographischem Wege) gelangt man zur Kenntnis der

Reflexionswinkel. Bei Röntgenaufnahmen tritt aus S_2 wegen der Konstruktion des Spaltrohres noch eine äußerst geringe Menge diffuser Streustrahlung aus, die von den 1 mm breiten ungeritzten Rändern des Gitters stärker reflektiert wird, als von der geritzten Fläche selbst. Auf den Spektrogrammen erscheint daher der stark überexponierte, direkt reflektierte Strahl d innerhalb zweier schwacher, einander genau paralleler Linien a. Aus der Neigung und der Lage von d gegenüber diesen Linien läßt sich so feststellen, welche Gitterzone wirksam ist, und ob die durch die Spalte gelegte Ebene annähernd parallel zu den Gitterstrichen ist (Beseitigung der Konvergenz der Spektrallinien!).

Die Fig. 5a und b zeigen zwei mit dem Spektrographen erhaltene Aufnahmen in 2,3- und 3,2facher Vergrößerung. Der Einfallswinkel betrug $\varphi = 1{,}5^0$ bzw. $\varphi = 50'$.

Ich danke den Herren Prof. Dr. Konen, Prof. Dr. Wever und Dr. Lorenz sowie der Helmholtz-Gesellschaft für ihre Unterstützung.

Kinetik des Zerfalls fester Lösungen Al-Mg.

Von **M. I. Zacharowa** und **W. K. Tschikin** in Moskau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1935.)

Röntgenographische Bestimmung der Löslichkeit von Aluminium in Magnesium. Untersuchung der Abhängigkeit der Zerfallskinetik der festen Lösung von der thermischen Behandlung der Legierung und der Konzentration des Aluminiums.

Das Zustandsdiagramm Magnesium-Aluminium gehört zu denjenigen, in denen das Gebiet der festen Lösung mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen gemäß bei verschiedenen Grenzkonzentrationen der Komponenten festgestellt wurde. Nach den mikroskopischen Bestimmungen von Hanson und Gaylor[1]), Schmid und Spitaler[2]), Saldau und Zamatorin[3]) beträgt die minimale Löslichkeit von Aluminium in Magnesium bei Zimmertemperatur 6,08 Gew.-%, während die röntgenographischen Untersuchungen von Schmid und Seliger[4]) und Schmid und Siebel[5]), die sich auf Mono- und Polykristalle erstreckten, die Löslichkeit von 2,3% Aluminium in Magnesium bei 150° ergaben.

Zweck der vorliegenden Untersuchungen war die Bestimmung der wahren Löslichkeitsgrenzen, sowie Untersuchung der Zerfallskinetik bei verschiedenartiger thermischer Behandlung der Legierungen. Es wurden zu diesem Behuf drei Anlaßtemperaturen und drei Serien thermischer Behandlung ausgeführt:

1. Abschrecken bei 425°, Deformieren und Anlassen.

2. Erhitzen bis zu 425°, langsames Abkühlen (ungefähr 2° pro Minute) und Lagerung bei der Anlaßtemperatur.

3. Abschrecken und Lagerung bei der Anlaßtemperatur.

Als Untersuchungsmaterial wurden durch wiederholtes Anlassen und Schmieden nach dem Gießen homogenisierte Legierungen verwendet, die insgesamt 0,3 % Fremdmetalle enthalten. Der in Gewichts- und Atomprozenten ausgedrückte Aluminiumgehalt der einzelnen Legierungen wird in der Tabelle 1 angegeben.

---

[1]) D. Hanson u. M. Gaylor, Journ. Inst. of Metals **24**, 201, 1920. — [2]) W. Schmidt u. P. Spitaler, ZS. f. Metallkde. **19**, 452, 1927. — [3]) P. Saldau u. M. Zamatorin, Journ. Inst. of Metals **1**, 221, 1932. — [4]) E. Schmid u. H. Seliger, Metallwirtschaft **30**, 409, 1932. — [5]) E. Schmid u. G. Siebel, ZS. f. Phys. **85**, 36, 1933.

Tabelle 1.

Legierung Nr.	Atom-% Al	Gewichts-% Al	Legierung Nr.	Atom-% Al	Gewichts-% Al
1	0,9	1,01	7	6,7	7,35
2	1,8	1,99	8	7,6	8,3
4	3,9	4,27	10	9,2	10,1
6	5,7	6,3	12	12,2	13,3

Für die Präzisionsröntgenuntersuchung wurde eine Prestonkammer ($R = 42{,}8$) mit Eisenstrahlung benutzt. Die zu untersuchenden Objekte wurden aus gepulverten Legierungen hergestellt. Bei der Untersuchung deformierter Legierungen wurde das Abfeilen des Pulvers nach dem Abschrecken der Legierung vorgenommen, wobei im letzteren Falle das Abfeilen als Deformation galt. Die Löslichkeitsgrenze wurde wie üblich röntgenographisch durch Konstruktion der Vegardschen Kurve im Einphasengebiet und durch Messung der Gitterkonstante der im Zweiphasengebiet gelegenen Legierungen bestimmt. Den Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß das Erhöhen des Aluminiumgehalts eine lineare Funktion der Verkleinerung der Gitterkonstante (bei Messung derselben mit einer Genauigkeit bis zu 0,001 Å) bildet (vgl. Fig. 1). Die Grenzkonstante des Gitters deformierter und langsam abgekühlter Legierungen ist dieselbe. Bei 150° ist $c = 6{,}1900$ Å, was einem Aluminiumgehalt von 2,00 Gew.-% entspricht, bei 218° $c = 5{,}1838$ Å, entsprechend 3,3% und bei 300° $c = 5{,}1707$, entsprechend 6,20% Al. Die Löslichkeitsgrenze bei 218 und 300° entspricht derjenigen nach Schmid und Seliger und Schmid und Siebel. Bei 150° ist die Löslichkeit des Aluminiums unseren Versuchen zufolge um 0,30% kleiner (vgl. Fig. 2).

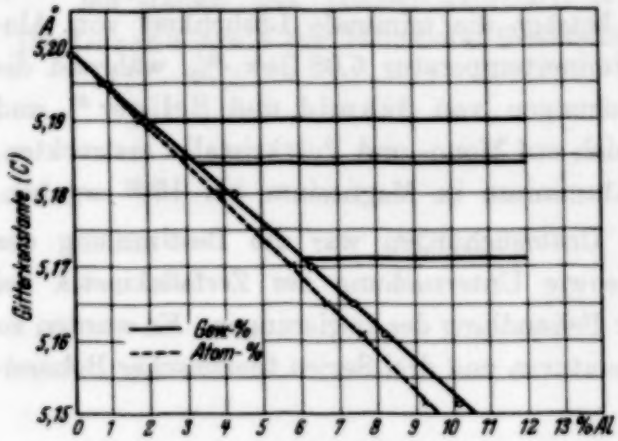


Fig. 1.

Kinetik des Zerfalls fester Lösungen bei 150 bis 218° C. Die Untersuchung der Kinetik des Zerfallsprozesses von Legierungen hat gezeigt, daß sowohl die Geschwindigkeit als auch der Mechanismus des Zerfalls bei niedrigen Temperaturen durch die thermische Behandlung der Legierung bestimmt

werden. In den nach dem Abschrecken deformierten Legierungen ist der Zerfallsprozeß bei 150° nach 30 Minuten beendet, bei 218° nach etwa 30 sec. Der Zerfallsbeginn bezieht sich auf den Zeitpunkt der Deformation.

Die Gitterkonstante der Legierung Nr. 10 steigt nach der Deformation um 0,0082 Å an (Genauigkeit infolge der Verschwommenheit des Dubletts $\pm$ 0,0006 Å), was dem Ausscheiden von 1,45 Gew.-% Aluminium aus der festen Lösung entspricht. Erhitzen der deformierten Legierungen auf 150° führt im Laufe der ersten 60 sec zu einem jähen Anwachsen der Gitter-

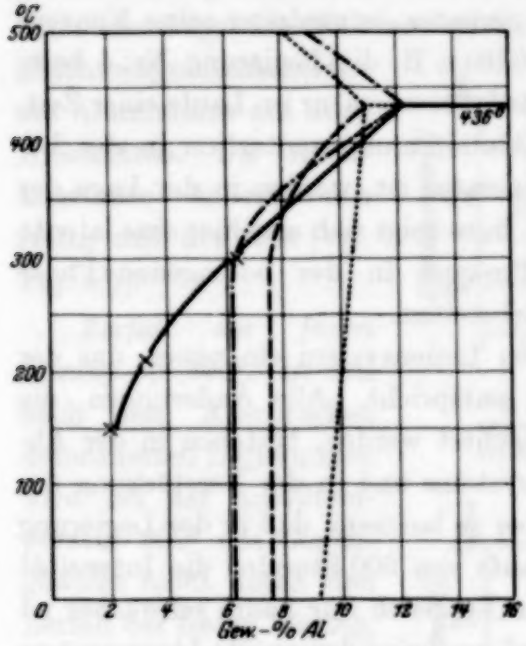


Fig. 2.
···· D. Hanson u. M. Gayler.
– – – W. Schmidt u. P. Spitaler.
—·— P. Saldau u. M. Zamotorin.
—— E. Schmid u. G. Siebel.
××× M. Zacharowa u. W. Tschikin.

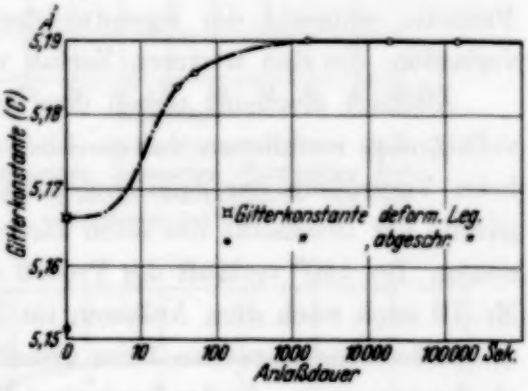


Fig. 3.
Änderung der Gitterkonstante einer abgeschreckten und deformierten Legierung Magnesium mit 9,2 Atom-% Al in Abhängigkeit von der Anlaßdauer bei 150° C.

konstante, das den Charakter eines spontanen Zerfalls aufweist; die weitere Änderung der Gitterkonstante verläuft, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist, langsamer.

Die Legierungen Nr. 4, 7 und 10 zerfallen im Laufe einer Stunde bis zu demselben Grenzwert der Gitterkonstante, der beim Vergrößern der Lagerungszeit von 1 bis zu 40 Stunden konstant bleibt. Ähnlich, aber noch schneller verläuft der Zerfall bei 218°. Wie bereits erwähnt, ist in diesem Falle der Zerfall nach 30 sec beendet. Die Gitterkonstante der Legierungen Nr. 7 und 8 ($c = 1{,}1838$ Å) ändert sich nicht beim Vergrößern der Anlaßdauer von 30 sec bis auf 10 Stunden; alle Änderungen des Röntgenogramms bestehen nur in einer Schwächung der Verschwommenheit der Linien.

Bei der Untersuchung des Zerfalls von langsam abgekühlten Legierungen bei 150 und 218° wurde derjenige Zerfallsmechanismus beobachtet, der in der Literatur in den Arbeiten von Wiest[1]), Ageew, Hanson und Sachs[2]) als zweiphasiger Zerfall der festen Lösung bezeichnet wird. Bei dieser thermischen Behandlung beginnt der Zerfallsprozeß während der Abkühlung von 425° bis zur Anlaßtemperatur. Die Menge des sich hierbei ausscheidenden Aluminiums ist um so geringer, je niedriger seine Konzentration in der Legierung war. So zerfällt z. B. die Legierung Nr. 4 beim Abkühlen nicht. Beim Lagern bei der Anlaßtemperatur im Laufe einer Zeit, die desto länger ist, je niedriger die Aluminiumkonzentration in der Legierung und je niedriger die Anlaßtemperatur ist, werden in der Lage der Linien keine Änderungen beobachtet, d. h. es zeigt sich also hier eine latente Periode, während der irgendwelche Prozesse in der homogenen Phase verlaufen, die den weiteren Zerfall vorbereiten.

Alsdann erscheint neben dem alten Liniensystem ein neues, das der vollständig zerfallenen festen Lösung entspricht. Alle Änderungen, die beim Vergrößern der Anlaßdauer beobachtet werden, bestehen in der Abnahme der Intensität des alten Liniensystems und in der Verstärkung des neuen. Bei 150° verläuft der Prozeß aber so langsam, daß in der Legierung Nr. 10 auch nach dem Anlassen im Laufe von 500 Stunden die Intensität des ersten Liniensystems beim visuellen Vergleich nur kaum schwächer ist als die des neuen. In der Legierung Nr. 7 erscheint das zweite Liniensystem erst nach 500 Stunden. Beim Herabsetzen der Aluminiumkonzentration sinkt die Zerfallsgeschwindigkeit derart, daß in der Legierung Nr. 4 sogar nach 500 Stunden keine Anzeichen des Zerfalls beobachtet werden konnten. Bei 218° erscheint das zweite Liniensystem in der Legierung Nr. 8 nach 5 Stunden, in der Legierung Nr. 7 nach 20 Stunden. Das erste Liniensystem verschwindet vollständig nach dem Anlassen im Laufe von 100 bis 150 Stunden je nach der Aluminiumkonzentration in der Legierung. In den langsam abgekühlten Legierungen verläuft der Zerfallsprozeß als ein spontaner Zerfall in einzelnen Kristalliten und das Ansteigen der Intensität der neuen Liniensysteme entspricht beim Verlängern der Lagerzeit der Vergrößerung der Zahl der vollständig zerfallenen Kristallite. Die latente (Inkubation) Periode ist für einzelne Kristalle verschieden.

Die Anwesenheit der bei 425° stabilen Mg_3Al-Kristalle ändert weder die Kinetik noch den Zerfallsmechanismus wesentlich. So zerfällt z. B. die bei 425° heterogene Legierung Nr. 12 mit 13,27 Gew.-% Aluminium beim

[1]) P. Wiest, ZS. f. Phys. **74**, 225, 1932. — [2]) N. Ageev, M. Hanson u. G. Sachs, ebenda **66**, 350, 1930.

Abkühlen bis auf 218° unter Bildung derselben Konzentration 7,6% wie die Legierung Nr. 10. Der weitere Zerfall während des Anlassens verläuft ebenfalls auf dem Wege eines spontanen Zerfalls der einzelnen Kristallite, der bei 218° nach dem Anlassen im Laufe von 5 Stunden eintritt.

Zerfall der festen Lösung in abgeschreckten Legierungen. Der Zerfallsprozeß der abgeschreckten, aber nicht deformierten Legierung Nr. 7 verläuft beim nachfolgenden Anlassen zunächst als schnelles und dann langsames gleichzeitiges Ausscheiden des Aluminiums aus allen Kristalliten. Die Gitterkonstante ändert sich stetig mit der Zeit [vgl. Fig. 4[1])].

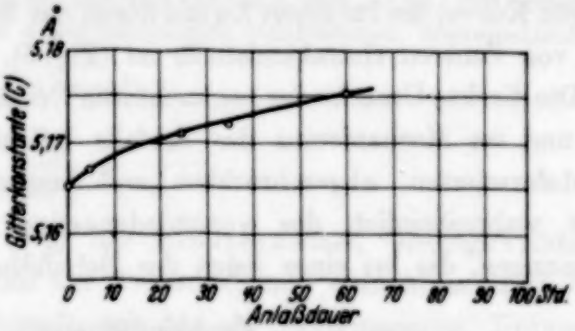


Fig. 4. Änderung der Gitterkonstante einer abgeschreckten Legierung Magnesium mit 6,7 Atom-% Al in Abhängigkeit von der Anlaßdauer bei 218° C.

Zerfall der festen Lösung bei 300°. In den nach dem Abschrecken deformierten Legierungen wird bei der Anlaßtemperatur 300° das Gleichgewicht nicht durch den Zerfall der festen Lösung, sondern durch Wiederauflösung der ausgeschiedenen Mg_3Al_2-Kristalle erreicht. Nach dem Anlassen der deformierten Legierung im Laufe von 30 sec an der Luft beträgt der Gitterparameter $c = 5{,}183$ Å, nach dem Anlassen im Laufe derselben Zeit im Salpeterbad erreicht die Gitterkonstante ihren Grenzwert $c = 5{,}1707$ Å, der sich beim Lagern bis zu 7 Stunden nicht mehr ändert. Wahrscheinlich wird die an der Luft im Laufe von 30 sec erhitzte Legierung nicht ganz bis auf 300° durchgewärmt und zerfällt entsprechend der Löslichkeit des Aluminiums bei tieferen Temperaturen. Ein Erhitzen bis auf 300°

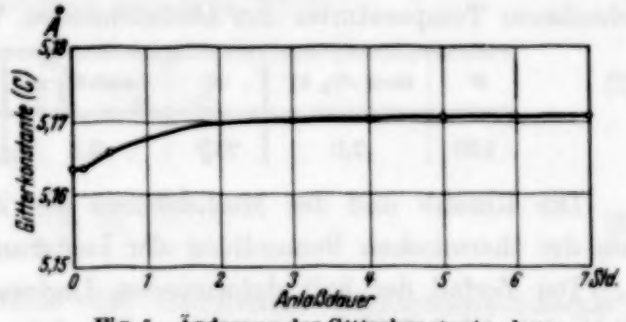


Fig. 5. Änderung der Gitterkonstante, langsam abgekühlte Legierung Magnesium mit 9,2 Atom-% Al in Abhängigkeit von der Anlaßdauer bei 300° C.

[1]) *Bemerkung zu Fig. 4.* Wie die neuen Versuche gezeigt haben, vollzieht sich der Zerfall der festen Lösung in der abgeschreckten Legierung Nr. 7 zuerst einphasig, dann nach etwa 37 Stunden zweiphasig. Die Linien der ersten und der zweiten stabilen Phase liegen sehr nahe beieinander, deshalb wurde der Zerfall der festen Lösung nach 60 Stunden als einphasig betrachtet.

führt zum Wiederauflösen der ausgeschiedenen Kristalle (Mg_3Al_2-Phase). Die große Geschwindigkeit dieses Widerauflösens ist wohl darauf zurückzuführen, daß in deformierten Legierungen die Mg_3Al_2-Phase sich in hochdisperser Form ausscheidet.

Der Zerfall der langsam abgekühlten Legierungen bei 300° verläuft einphasig, und zwar scheiden alle Kristallite gleichzeitig das Aluminium aus. Die Gitterkonstante der festen Lösung ändert sich entsprechend einer stetigen Kurve, die für einen Zerfall durch das Wachstum von einer geringen Zahl von Zentren charakteristisch ist (Fig. 5).

Die direkte Ursache der beobachteten Unterschiede in der Geschwindigkeit und im Mechanismus des Zerfalls bei niederen Anlaßtemperaturen der deformierten, abgeschreckten und langsam gekühlten Legierungen bildet wahrscheinlich der verschiedenartige Charakter der elastischen Spannungen, die bei einer jeden der Behandlungsarten entstehen.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung des Zerfalls der festen Lösung von Aluminium in Magnesium hat gezeigt, daß die Grenzlöslichkeit des Aluminiums bei verschiedenen Temperaturen den nachstehenden Werten entspricht:

t^0	Gew.-% Al	t^0	Gew.-% Al	t^0	Gew.-% Al
150	2,0	218	3,3	300	6,2

Die Kinetik und der Mechanismus des Zerfalls hängen weitgehend von der thermischen Behandlung der Legierungen ab.

Der Zerfall der kalt deformierten Legierungen bei 150° ist in etwa 30 Minuten, bei 218° in etwa 30 sec beendet.

In den von 425° bis zur Anlaßtemperatur (150 und 218°) langsam abgekühlten Legierungen verläuft der Zerfall der festen Lösung zweiphasig und bis 300° einphasig.

Je nach der Konzentration des Aluminiums dauert der Zerfallsprozeß bei 218° zwischen 100 und 150 Stunden.

In abgeschreckten Legierungen verläuft der Zerfall der festen Lösung bei 218° zuerst einphasig, dann zweiphasig.

Zum Schluß möchten wir dem wissenschaftlichen Leiter des Laboratoriums, Prof. S. T. Konobejewski, für die während der Ausführung der Arbeit uns zuteil gewordenen wertvollen Ratschläge unseren herzlichen Dank aussprechen.

Moskau, Forschungsinstitute für Physik der staatl. Universität.

Über die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante.

Von **Hans Ertel** in Berlin.

(Eingegangen am 31. Mai 1935.)

Es wird eine Deduktion der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstante α mit Hilfe der neuen Bornschen Theorie des Elektrons versucht; die Rechnung ergibt $\alpha^{-1} = 137{,}302$, welcher Wert mit dem beobachteten ($= 137{,}298$) innerhalb der Genauigkeit der h- und e-Bestimmungen vollkommen übereinstimmt.

Die Eddingtonsche Gleichung[1])

$$\frac{R_E}{\sqrt{N_E}} = \frac{e^2}{m_- \cdot c^2}, \tag{1}$$

die den Krümmungsradius (R_E) der Einsteinschen Gleichgewichtswelt (Masse $= N_E \cdot m_+$, $N_E =$ Zahl der Protonen) mit dem klassischen Elektronenradius $e^2/m_- \cdot c^2$ verknüpft, gilt für ein „übermassiges" Universum ($N > N_E$), das nach den Friedmanschen Differentialgleichungen[2]) expandierend, beim Krümmungsradius R_0 ($> R_E$) instabil wird, nur angenähert (mit einer Ungenauigkeit von etwa 7%):

$$\frac{R_0}{\sqrt{N}} \approx \frac{e^2}{m_- \cdot c^2}. \tag{2}$$

Dafür gilt die Gleichung[3])

$$\frac{R_0}{\sqrt{N}} = \frac{2h}{m_+ \cdot c}. \tag{3}$$

Wir versuchen, mit Hilfe des Bornschen Elektronenpotentials[4])

$$\Phi(r) = \frac{e}{r_0} \int_{r/r_0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\zeta}{\sqrt{1+\zeta^4}} \tag{4}$$

einen neuen Elektronenradius r_0 zu bestimmen[5]), so daß an Stelle der Approximation (2) die Gleichung

$$\frac{R_0}{\sqrt{N}} = r_0 \tag{5}$$

gelten soll und postulieren zu diesem Zwecke, daß die Bestimmungsgleichung

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 605, 1931. — [2]) ZS. f. Phys. **10**, 377, 1922. — [3]) S.-B. Preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1935, S. 3. — [4]) Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 410, 1934; P. Jordan, Naturwissensch. **22**, 214, 1934. — [5]) Vgl. hierzu auch die Bemerkungen P. Jordans in einem Referat Zentralbl. f. Math. **11**, 42, 1935.

für r_0 entstehen soll durch Gleichsetzung der potentiellen Energie $e\Phi(r)_{r=r_0}$ an der Stelle $r = r_0$ mit der Eigenenergie des Elektrons, multipliziert mit dem „Eddingtonschen Packungsverhältnis" $(137-1)/137$, das den Fortfall eines der $136+1$ Freiheitsgrade[1]) (des Wechselwirkungsproblems zweier Elektronen) bei Annäherung beider Ladungen auf die Distanz $r = r_0$ zum Ausdruck bringt:

$$\frac{136}{137}\cdot m_-\cdot c^2 = \frac{e^2}{r_0}\int_1^\infty \frac{\mathrm{d}\zeta}{\sqrt{1+\zeta^4}}. \tag{6}$$

Es ist nun

$$\int_1^\infty \frac{\mathrm{d}\zeta}{\sqrt{1+\zeta^4}} = \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{\mathrm{d}\zeta}{\sqrt{1+\zeta^4}} = \frac{1}{8}B\left(\tfrac{1}{4};\tfrac{1}{4}\right) = 0{,}927037, \tag{7}$$

worin

$$B(m;n) = \frac{\Gamma(m)\,\Gamma(n)}{\Gamma(m+n)} = \int_0^\infty \frac{x^{m-1}\,\mathrm{d}x}{(1+x)^{m+n}}$$

die Eulersche Betafunktion bedeutet, und somit wird

$$\frac{R_0}{\sqrt{N}} = r_0 = \frac{e^2}{m_-\cdot c^2}\cdot\frac{137}{136}\cdot\frac{B\left(\frac{1}{4};\frac{1}{4}\right)}{8}. \tag{8}$$

Der Vergleich von (3) mit (8) ergibt

$$\frac{h}{m_+\cdot c} = \frac{e^2}{m_-\cdot c^2}\cdot\frac{137}{136}\cdot\frac{B\left(\frac{1}{4};\frac{1}{4}\right)}{16} \tag{9}$$

und damit für die reziproke Feinstrukturkonstante

$$\frac{hc}{2\pi e^2} = \left(\frac{m_+}{m_-}\right)\cdot\frac{137}{136}\,\frac{B\left(\frac{1}{4};\frac{1}{4}\right)}{32\pi} = 137{,}302 \tag{10}$$

unter Zugrundelegung des durch das Wurzelverhältnis der Eddingtonschen Gleichung[1])

$$10\,m^2 - 136\,m + 1 = 0 \tag{11}$$

gelieferten Wertes $m_+/m_- = 1847{,}60$. Die Übereinstimmung des Wertes (10) mit dem aus $h = 6{,}547\cdot 10^{-27}$ erg · sec, $e = 4{,}770\cdot 10^{-10}$ dyn$^{1/2}$ · cm und $c = 2{,}998\cdot 10^{10}$ cm · sec^{-1} berechneten $(= 137{,}298)$ ist innerhalb der Genauigkeit der h- und e-Bestimmungen eine vollkommene.

Somit wäre, nachdem zunächst aus den Zahlen 10 = Anzahl der Kombinationen der vier Weltkoordinaten x_i zur zweiten Klasse mit Wiederholung = Anzahl der Einsteinschen Gravitationspotentiale g_{ik}, 136 = An-

[1]) Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 524, 1932.

zahl der Kombinationen der 16 Dirac-Funktionen ψ_ζ^r ($r, \zeta = 1, 2, 3, 4$) zur zweiten Klasse mit Wiederholung, über die Eddingtonsche Gleichung (11) das Massenverhältnis m_+/m_- von Proton und Elektron gewonnen wurde, nach Gleichung (9) die „Konstruktion" des elektrischen Elementarquantums e aus h und c gemäß

$$e^2 = hc \cdot \left(\frac{m_-}{m_+}\right) \cdot \frac{136}{137} \cdot \frac{16}{B(\frac{1}{4};\frac{1}{4})} \tag{12}$$

möglich. Es ist hier nicht der Ort, auf die erkenntnistheoretische Bedeutung derartiger Konstruktionen einzugehen, zumal dieselbe bereits von berufener Seite [Bavink[1]), Born[2]), Sommerfeld[3])] eingehend erörtert worden ist.

Mit vorstehender Ableitung formal identisch, aber physikalisch vielleicht zutreffender, ist folgende Begründung: Die unter Zugrundelegung des Bornschen Elektronenpotentials für die Überführung eines Positrons von r nach $r \to \infty$ aufzuwendende Arbeit ist durch $\frac{e^2}{r_0} \int_{r/r_0}^{\infty} \frac{d\zeta}{\sqrt{1+\zeta^4}}$ gegeben; beim Zusammenstoß („Verschmelzung", $r \to 0$) von Positron und Elektron kann also die Energie $\frac{e^2}{r_0} \int_0^{\infty} \frac{d\zeta}{\sqrt{1+\zeta^4}}$ frei werden, die nach Joliot[4]) in Form von zwei γ-Photonen ($h\nu$), deren Energie zusammen (nahezu) der doppelten Eigenenergie des Elektrons entspricht, verstrahlt wird. Die Reduktion der 137 Freiheitsgrade auf 136 ist dann offenbar eine Folge der bei der Dematerialisation auftretenden neuen Bedingung: Verschwinden des relativistischen Intervalls $ds^2 = g_{ik}\, dx_i\, dx_k = 0$ für die entstehenden Photonen. Die Dematerialisationsgleichung würde also lauten:

$$(2 \cdot h\nu =)\ 2 \cdot m_- \cdot c^2 \frac{136}{137} = \frac{e^2}{r_0} \int_0^{\infty} \frac{d\zeta}{\sqrt{1+\zeta^4}}$$

und stimmt mit (6) wegen (7) überein. Die weitere Rechnung verläuft in der oben angegebenen Weise.

---

[1]) Ergebn. u. Probleme der Naturwissenschaften. 5. Aufl. Leipzig 1933. S. 167ff. — [2]) Moderne Physik. Berlin 1933. S. 121. — [3]) Naturwissensch. 17, 481, 1929. — [4]) C. R. 198, 81, 1934.

Über einen neuen Vakuummonochromator und Spektrographen mit Quarz- oder Fluoritoptik für das Gebiet von 0,700 μ bis 0,160 μ (Quarz) bzw. 0,700 μ bis 0,130 μ (Fluorit).

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. Juni 1935.)

In dieser Mitteilung wird ein als Monochromator und Spektrograph (mit konstanter Ablenkung) verwendbares Instrument beschrieben, das sowohl mit Quarz als auch mit Flußspatoptik ausgeführt werden kann, so daß damit Untersuchungen bis ins Schumann-Gebiet gemacht werden können. — Die Fokussierung der Objektive erfolgt gemeinsam durch eine in Wellenlängen geteilte Trommel; ebenso geschieht die Einstellung des Dispersionssystems durch eine in Wellenlängen geteilte Trommel.

Während man mit nichtevakuierbaren Monochromatoren oder Spektrographen bei Anwendung von Quarz- oder Fluoritoptik nicht unter 0,185 μ (Al-Linie 32) herunterkommt, hat sich gezeigt, daß man selbst mit Quarz von guter Durchlässigkeit nach völliger Beseitigung der Luft[1]) noch bis zur Wellenlänge von etwa 0,160 μ gelangen kann.

Mit der im kurzwelligen Gebiet merklich durchlässigeren Fluoritoptik gelang es zuerst Schumann im evakuierten Spektrographen mit Funken- und Wasserstoffspektren noch Linien von kleinerer Wellenlänge wie 0,185 μ nachzuweisen. Die kürzeste von Schumann mit seinen gelatinefreien Platten[2]) photographisch erfaßte Wellenlänge lag bei 0,127 μ. Darüber hinaus wird man auch mit Flußspat nicht kommen.

Beschreibung des Apparates. Die *Objektive* haben für 0,200 μ eine Brennweite von 120 mm bei 20 mm Durchmesser. Das *Dispersionssystem* ist entweder ein 60°-Prisma mit Wadsworth-Spiegel nach Hochheim oder die Straubelsche Kombination.

Auf einem mit drei Stellschrauben versehenen großen Dreifuß erhebt sich eine Säule, die an ihrem oberen Ende das Prismengehäuse *a* mit den Rohransätzen *b* und *c* für die beiden Objektive trägt. Das Gehäuse wird abgeschlossen durch den abhebbaren (Schraube *d*) Deckel *e*.

---

[1]) Fritz Handke, Dissertation Berlin, 1909. — [2]) V. Schumann, Über ein neues Verfahren zur Herstellung ultraviolettempfindlicher Platten. Wien. Sitz.-Ber. **102** [2a], 994, 1893.

Die *Drehung des Dispersionssystems* erfolgt durch die in Wellenlängen geteilte Trommel T, während die gemeinsame Fokussierung der Objektive durch die gleichfalls nach Wellenlängen geteilte Trommel F durch eine Zahn- und Triebbewegung geschieht.

Kollimator- und Austritts- bzw. Kamerarohr. b ist das Kollimatorrohr mit einem symmetrisch sich öffnenden Spalt mit Teilung zur Ablesung der Spaltweite. Über das konische Ende von b läßt sich die Kappe b_1 stecken, die ein Fluoritfenster trägt. Außerdem kann das Glasrohr b_2

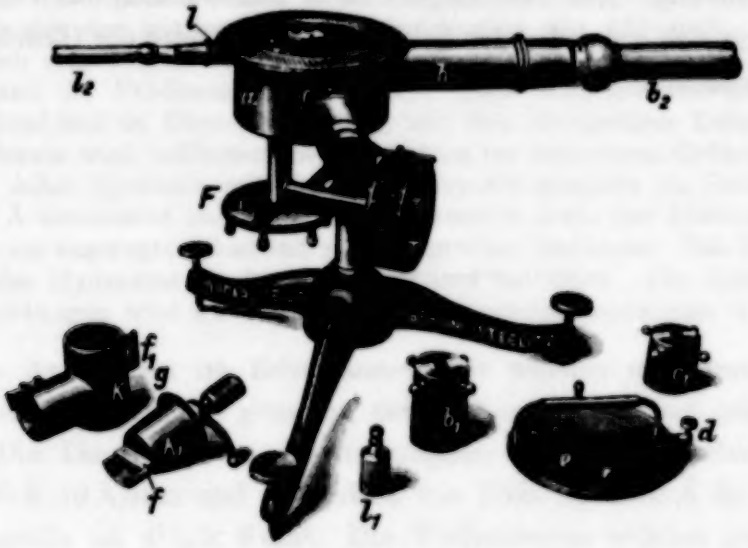


Fig. 1.
Vakuummonochromator und Spektrograph.

mit Normalschliff Nr. 5 auf b aufgesteckt werden, in welches Absorptionsröhren usw. eingeschoben werden können. Am Ende von b_2 befindet sich dann ein entsprechender Abschluß mit Fluoritfenster. Auf dem Konus des Austrittsrohres c sitzt ebenso wie beim Kollimatorrohr b die Kappe c_1 mit Fluoritfenster. Der Austrittsspalt ist in c eingeschoben und durch einen Bajonettverschluß fest mit c verbunden.

Kamera. An Stelle der Kappe c_1 kann auf den Normalkonus des Austrittsrohres nach Herausnahme des Austrittsspaltes der Träger K für die Kamera aufgesteckt werden. Die Kamera selbst bzw. der Plattenhalter K_1 für das Plattenformat $10 \times 30\ mm^2$ hat die Form eines Kükens (Konus). Die Platte wird bei f federnd eingeschoben, so daß die Schichtseite der Platte sich stets in ein und derselben Ebene befindet. Auf der oberen Fläche g von K_1 befindet sich eine Gradteilung, an der man die in den verschiedenen Gebieten erforderliche Plattenneigung zur Linsenachse ablesen kann. Bei einer Plattenstellung von 65^0 auf der Teilscheibe von K_1 und bei

einer Stellung der Trommel T (Prisma) und der Trommel F (Linsenverschiebung) auf 0,200 μ erhält man z. B. auf der Platte das Gebiet von der Cd-Linie 23 (0,2314 μ) bis etwa 0,173 μ scharf.

Die Platte wird im Dunkeln in den Plattenhalter eingeschoben und dann das Küken (Konus) K_1 in die Buchse K so eingesteckt, daß der mit „Zu" bezeichnete Strich mit dem Index auf f_1 koinzidiert. Dann ist die Platte vollkommen gegen Licht geschützt und man kann die Kamera im hellen Raum auf das Austrittsrohr des Spektrographen aufsetzen.

Evakuierung. Am Prismengehäuse a befindet sich bei l ein Konus, auf welchen sich entweder der Schlauchnippel l_1 oder die Glasröhre l_2 mit dem Normalschliff Nr. 1 aufstecken läßt.

Die Absorptionsspektren von Blausäure, Hydrazin, Äthylen und Ammoniak im Schumann-Gebiet und von Hydrazin im Quarzultraviolett.

Von **H. J. Hilgendorff** in Bonn.

(Eingegangen am 30. Mai 1935.)

Es werden mit einem Vakuum-Flußspatspektrographen im Gebiet zwischen 2000 und 1300 Å die Spektren von Blausäure, Äthylen und Hydrazin untersucht. Es werden bei Blausäure eine Reihe von Banden zwischen 2001 und 1789 Å gefunden mit der mittleren Wellenzahldifferenz von 450 cm^{-1}. Bei Äthylen zeigen sich sehr verschwommene Banden zwischen 1973 und 1762 Å, die sich im Zustand der Prädissoziation befinden. Hier wird die Dissoziationswärme zu 158,6 cal/mol in Übereinstimmung mit den chemischen Daten bestimmt. Bei Hydrazin wird vollkommene Absorption im Schumann-Gebiet festgestellt. Es wird daher Hydrazin mit einem Quarzspektrographen im Gebiet von 2540 bis 2278 Å untersucht und das Trägheitsmoment sowie der Abstand der Atomgruppen im angeregten Zustand näherungsweise bestimmt. Die Dissoziationswärme des Hydrazins wird zu 122,4 cal/mol bestimmt. Die Güte der Beobachtungen wird an dem bekannten Ammoniakspektrum erprobt.

Die Aufnahmen im Schumann-Gebiet wurden mit einem Vakuum-Flußspatspektrographen gemacht, der im hiesigen Institut gebaut worden ist[1]). Die Dispersion des Spektrographen beträgt im Gebiet von 1200 bis 1800 Å 10 Å/mm und im Gebiet von 1800 bis 2000 Å 30 Å/mm. Die Plattengröße ist $4^1/_2 \times 6$ cm^2. Die Wellenlängen wurden graphisch aus der in entsprechend großem Maßstab angelegten (45×60 cm^2) relativen Dispersionskurve ermittelt. Dies Verfahren genügt bei der verhältnismäßig kleinen Dispersion des Apparats völlig, wenn es mit der nötigen Sorgfalt geschieht. Die Genauigkeit der Ausmessung betrug durchschnittlich 0,6 Å bei einer Linienschärfe von 0,04 mm. Die Wellenlängenangaben werden ohne Berücksichtigung der Dezimalen gemacht, da hier ja eine Präzisionsmessung gar nicht angestrebt wird und mit diesem Apparat auch gar nicht möglich ist. Die Justierung des Spektrographen wurde mit einer kleinen Funkenkammer aus Stahl mit Aluminiumelektroden bei einem Wasserstoffdruck von 100 mm in der Kammer ausgeführt. Die Aluminiumlinien dienten gleichzeitig als Wellenlängennormalen[2]). Bei der Justierung wurde dafür gesorgt, daß eine Aluminiumlinie mit dem Kassettenrand gerade eben zusammentraf, um stets eine Kontrolle über die unveränderte Justierung zu haben. Denn es wurde das Aluminiumspektrum nicht auf die gleiche

[1]) Nähere Angaben über den Apparat siehe bei Ad. Rose, ZS. f. Phys. **81**, 751, 1933. — [2]) Th. Lyman, The Spectroscopy of the extreme Ultraviolet. London 1928.

Platte mit den Absorptionsspektren aufgenommen wegen des dann notwendigen komplizierten Umbaues der Apparatur. Dagegen wurden zu Beginn und am Schluß einer Untersuchungsreihe stets einige Aluminiumaufnahmen zur Kontrolle gemacht. Unter diesen Vorsichtsmaßregeln erscheint die Methode anwendbar, und sie hat auch zu keinen Fehlern geführt, wie die Aufnahmen von Ammoniak zeigen. Der Spektrograph wurde mit einer Pfeiffer-Röntgenpumpe bis auf einen unschädlichen Restdruck von 10^{-3} mm ausgepumpt. Als Lichtquelle diente eine Wasserstoffröhre, die bis zu 500 mA belastbar war. Sie wurde in der üblichen Weise betrieben, wobei der mit Phosphorpentoxyd getrocknete Wasserstoff dauernd durch die Röhre strömte. Spektrograph, Absorptionsgefäß und Wasserstoffröhre sind durch Schliffe miteinander verbunden und durch Flußspatfenster voneinander getrennt. Bei den Versuchen mit Blausäure geschah das Abpumpen des Gases aus dem Absorptionsgefäß bis auf einen minimalen Restdruck durch ein größeres Vorratsvakuum, das von Zeit zu Zeit im Freien mit Preßluft ausgeblasen wurde. So war auch hier gefahrloses Arbeiten möglich. Das Plattenmaterial bestand aus ölsensibilisierten Agfa-Normalplatten. Teilweise wurden auch Spezialplatten benutzt, die sehr bequem im Gebrauch sind, da der schon in der Fabrik aufgebrachte Sensibilisator erst nach dem Wässern der Platte entfernt wird. Auch an dieser Stelle möchte ich der I. G. Farbenindustrie A.-G. Filmfabrik Wolfen danken, daß sie mir diese Platten zur Verfügung gestellt hat.

Für die Aufnahmen im Quarzultraviolett von Hydrazin wurde ein Hilger-Quarzspektrograph benutzt, der im Gebiet von 2100 bis 2600 Å eine Dispersion von 5 Å/mm besitzt. Als Vergleichsspektrum diente ein Kupferbogen, dessen Benutzung sich in diesem Gebiet empfiehlt[1]). Die Aufnahme des Vergleichsspektrums erfolgte in der üblichen Weise so, daß sie die Hydrazinaufnahme jeweils überlappte. Die Wellenlängen wurden mit einer Hartmann-Formel berechnet. Das Plattenmaterial bestand bei diesen Aufnahmen aus unsensibilisierten Agfa-Normalplatten.

Ammoniak. Für diese Aufnahmen im Schumann-Gebiet wurde das Ammoniakgas aus chemisch reiner 30%iger Lösung im Vakuum abdestilliert. Als Trockenmittel wurde Ätznatron benutzt. Vor jeder Aufnahme wurde das Absorptionsgefäß mehrmals mit Ammoniakgas gespült. Die Aufnahmen wurden bei einer Schichtdicke von 15 cm und bei einem Druck von 5 bis 0,1 mm gemacht. Es zeigten sich bei dem günstigsten Druck von 0,3 mm die in der Tabelle 1 angegebenen acht Banden.

---

[1]) K. Hasbach, ZS. f. wiss. Photogr. **13**, 411, 1914.

Tabelle 1. Ammoniak.

Eigene Messungen		Ferrières [1])		Ducleaux und Jeantet [2])		Leifson [3])	
λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
2007	49826	2007	49826	2010	49751	2012	49701
1970	50761	1972	50710	1978	50556	1978	50556
1938	51599	1938	51599	1938	51599	1944	51440
1904	52521	1903	52548	—	—	1911	52328
1868	53533	1867	53562	—	—	1877	53276
1834	54526	—	—	—	—	1844	54229
1803	55463	—	—	—	—	1813	55157
1765	56657	—	—	—	—	—	—

An diesem bekannten Spektrum, das hier sogar noch um eine Kante erweitert werden konnte, ist die eigene Arbeitsgenauigkeit kontrolliert worden. Die Übereinstimmung mit den Messungen von Ferrière erscheint befriedigend. Unterhalb von 1760 Å trat kontinuierliche Absorption ein, und die von Leifson angegebenen fünf Banden zwischen 1640 und 1515 Å konnten nicht beobachtet werden.

Blausäure. Die Blausäure wurde aus Natriumcyanid und Schwefelsäure in der üblichen Weise hergestellt. Das entweichende Blausäuregas wurde nicht getrocknet, weil es mit den meisten Trockenmitteln reagiert und zu undefinierten Zersetzungsprodukten führt, die die Substanz nur verunreinigt hätten. Eine Verunreinigung des Spektrums durch Wasserdampf trat nicht ein. Teilweise wurde das Vorratsgefäß so mit Blausäure gefüllt, daß das Gas längere Zeit hindurchströmte, teilweise so, daß flüssige Blausäure ins Vakuum überdestillierte, bis das Vorratsgefäß mit Blausäuregas unter Atmosphärendruck gefüllt war. Diese Manipulationen wurden im Freien bei günstigem Wind ausgeführt. Eine Verunreinigung der Substanz durch Luft war auf diese Weise unmöglich. Die Aufnahmen wurden bei einer Schichtdicke von 10 und 35 cm gemacht und bei einem Druck von 530 bis zu 1 mm. Bei den niedrigeren Drucken traten keine Banden mehr auf. Der günstigste Druck lag bei 170 mm. Die Zahl der Banden änderte sich bei steigenden Drucken dann nicht mehr. Bei Drucken von 20 bis 150 mm treten nur die beiden stärksten Banden auf, deren Kanten bei 1865 und 1848 Å liegen. Das voll ausgebildete Spektrum ähnelt auf den ersten Blick den Banden des Acetylens in derselben Gegend. Es erscheinen nämlich auch hier stets starke und schwache Banden abwechselnd. Von 1865 Å

[1]) Ferrières, C. R. **178**, 202, 1924. — [2]) J. Ducleaux u. P. Jeantet, Journ. de phys. et le Radium **2**, 166, 1921. — [3]) S. M. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.

Tabelle 2. Blausäure.

J	λ	ν	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$ der Hauptbanden	J	λ	ν	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$ der Hauptbanden
								196	
0	2001	49975			0	1886	53022		—
			352					85	
0	1987	50327		—	8	1883	53107		420
			51					141	
0	1985	50378		—	4	1878	53248		—
			332					142	
0	1972	50710		—	0	1873	53390		—
			129					229	
4	1967	50839		—	20	1865	53619		512
			52					144	
2	1965	50891		—	0	1860	53763		—
			338					174	
0	1952	51229		—	0	1854	53937		—
			79					176	
4	1949	51308		469	20	1848	54113		494
			53					88	
2	1947	51361		—	0	1845	54201		—
			79					176	
0	1944	51440		—	0	1839	54377		—
			106					178	
0	1940	51546		—	0	1833	54555		—
			80					90	
4	1937	51626		318	4	1830	54645		532
			134					90	
2	1932	51760		—	0	1827	54735		—
			296					295	
4	1921	52056		430	10	1817	55030		385
			136					280	
8	1916	52192		136	10	1808	55310		280
			219					338	
4	1908	52411		—	10	1797	55648		338
			276					249	
8	1898	52687		495	10	1789	55897		249
			139						
4	1893	52826		—					
			196						

an abwärts folgt dann eine regelmäßige Serie, die bis zur kontinuierlichen Absorption bei 1770 Å führt. Die Banden sind alle nach Rot abschattiert.

Die Intensitätsangaben sind subjektive Schätzungen, ausgedrückt durch die Zahlen zwischen 1 und 10, wobei die allgemeine Zunahme der Absorption bei abnehmender Wellenlänge nicht berücksichtigt wurde. Ohne Frage bilden die Banden von 1865 Å an bis zur kontinuierlichen Absorption eine Gruppe. Die darüberliegenden Hauptbanden passen auch annähernd mit ihren Wellenzahldifferenzen in diese Reihe herein. Die schwächeren Banden zeigen eine Wellenzahldifferenz von nur 150 cm^{-1} im Durchschnitt. Aus der ganzen Anordnung des Spektrums und dem Gang der Wellenzahldifferenzen geht hervor, daß das Blausäuremolekül auf keinen Fall in einer gewinkelten Form in diesem Anregungszustand auftritt, sondern daß es relativ einfach und linear gebaut ist. Inwieweit hier eine Überlagerung einzelner Gruppen stattfindet, konnte wegen der geringen Dispersion des Apparates nicht entschieden werden. Nach Abschluß des experimentellen Teils der Arbeit wurde eine kurze Mitteilung von Price[1]) bekannt, der im Gebiet von 1450 bis 1000 Å Blausäurebanden untersucht hat, die ebenfalls nach Rot abschattiert sind. Diese Banden konnten vom Verfasser nicht gefunden werden. Price hat bei erheblich niedrigeren Drucken gearbeitet und konnte auch eine empfindlichere Apparatur benutzen. Er gibt für seine Kanten eine vereinfachte Formel an, die aber auf die hier beobachteten

[1]) W. C. Price, Phys. Rev. **46**, 529, 1934.

Banden nicht paßt. Es handelt sich dort eben um einen anderen Zustand des Moleküls.

Auf eine formelmäßige Darstellung der hier gefundenen Banden wurde verzichtet, weil dies nur mit größeren Vernachlässigungen möglich gewesen wäre. Eine Bestimmung des Trägheitsmoments des Moleküls konnte der geringen Dispersion wegen auch nicht erfolgen.

Äthylen. Das Äthylen wurde einer Stahlflasche entnommen, die von der I. G. Farbenindustrie A.-G. geliefert worden war. Das Gas strömte etwa 1 Stunde lang durch das Vorratsgefäß, bevor dieses abgeschlossen wurde, so daß eine Verunreinigung durch etwa zurückgebliebene Luft ausgeschlossen war. Eine Behandlung mit Trockenmitteln unterblieb, weil das Gas sehr trocken und sauber war. Bei den Aufnahmen wurde eine Schichtdicke von 35 cm benutzt, und der Druck zwischen 0,5 und 140 mm variiert. Meist betrug der Druck 20 mm. Bei niedrigeren Drucken kamen nur wenige Banden heraus, und bei höheren Drucken wurde das Spektrum verwaschen, da überhaupt die Schärfe des Spektrums nicht sehr groß war. Es wurden daher nur die Absorptionsmaxima gemessen. Neben den unscharfen Hauptbanden treten noch eine Reihe schärferer Nebenbanden auf. Es gelang, die in der Tabelle 2 angegebenen Banden auszumessen.

Die starken Absorptionsbanden sind durch ein vorgesetztes Kreuz gekennzeichnet. Alle anderen Wellenlängen gehören zu den schon erwähnten

Tabelle 3. Äthylen.

	λ	ν	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$ der Hauptbanden		λ	ν	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$ der Hauptbanden
×	1973	50684	—	—	×	1849	54083	175	175
×	1950	51282	53	—		1843	54259	176	—
	1948	51335	26	—		1839	54377	118	—
×	1947	51361	79	—		1831	54615	238	—
	1944	51440	53	—		1827	54735	120	—
	1942	51493	160	—		1825	54795	60	—
×	1936	51653	187	371		1823	54855	60	—
	1929	51840	135	—		1820	54945	90	—
	1924	51975	54	—		1817	55036	91	—
	1922	52029	81	—	×	1806	55371	335	(1288)
×	1919	52110	219	457		1803	55463	92	—
×	1911	52329	82	219		1796	55679	196	—
	1908	52411	332	—		1790	55866	187	—
×	1896	52743	251	414		1785	56022	156	—
×	1887	52994	85	251	×	1778	56243	221	(868)
	1884	53079	84	—		1776	56306	63	—
	1881	53163	85	—		1773	56402	96	—
	1878	53248	57	—		1771	56465	63	—
	1876	53305	487	—		1767	56593	128	—
×	1859	53792	116	(798)		1765	56657	64	—
×	1855	53908	175	—		1762	56754	97	—

schwachen Banden. Die Ausmessung ist hier natürlich nicht so genau wie bei den Blausäurebanden, da die Kanten nicht exakt zu bestimmen waren. Es ist sogar nicht möglich, mit Bestimmtheit auszusagen, ob die Banden nach Rot oder nach Violett abschattiert sind. Die schwachen Banden zeigen einen konstanten Gang der Wellenzahldifferenzen, die Hauptbanden dagegen lassen nur schwer eine Ordnung erkennen. Wir haben es hier also mit einem schon sehr unbestimmten Zustand des Moleküls an der Grenze der Dissoziation zu tun, bei dem sich genauere Aussagen nicht mehr machen lassen. Wahrscheinlich zerfällt hier das Äthylenmolekül C_2H_4 in seine beiden Hälften CH_2. Dieser Zerfall ist mit Bestimmtheit zu erwarten, denn einer Dissoziation bei 1750 Å entspricht eine Dissoziationswärme von 158,6 cal/mol. Dieser Wert entspricht wiederum den chemischen Daten für die Lösung der Doppelbindung C=C von $\leqq 162$ cal/mol sehr gut. Diese Beobachtungen stimmen mit der kurzen Mitteilung von Price[1]) überein, daß das Spektrum des Äthylens im Schumann-Gebiet höchst diffus wäre und bei 1750 Å kontinuierliche Absorption einsetze, die bei höheren Drucken schon früher beobachtet werde.

Hydrazin. Das Hydrazin wurde von Merck, Darmstadt bezogen und noch einer Vakuumdestillation unterzogen, so daß die Substanz als völlig rein anzusehen war. Das Hydrazin stand in dem mit Schliff und Hahn am Absorptionsgefäß befestigten Vorratsgefäß dauernd unter Vakuum bzw. unter seinem eigenen Dampfdruck. Vor jeder Aufnahme wurde das Gefäß längere Zeit abgepumpt. Es wurde bei Drucken von 0,2 bis 10 mm gearbeitet. Im Schumann-Gebiet zeigten die Aufnahmen selbst bei den niedrigsten Drucken kontinuierliche Absorption von 1300 bis zu 2000 Å herauf. Daher wurde die Substanz mit dem oben beschriebenen Quarzspektrographen untersucht. Hier wurde ebenfalls bei einem Druck von 0,2 bis 10 mm gearbeitet und eine Schichtdicke von 20 cm bis zu 2 m benutzt. Die Belichtungszeiten, die bei den Aufnahmen im Schumann-Gebiet meist nur einige Minuten betragen, dauerten hier meist 1 Stunde, obgleich hier eine Wasserstoffröhre benutzt wurde, die bis zu 800 mA belastbar war. Es ergaben sich eine Reihe von Banden, die allerdings nur sehr schwach herauskamen und deren Feinstruktur daher äußerst schwer zu messen war. Die Banden sind in Tabelle 4 angeführt.

Von einer Bestimmung der Intensitäten wurde hier abgesehen, da die Verhältnisse ähnlich lagen wie bei dem Spektrum des Äthylens. Wegen der Schwäche der Banden und der daraus notwendigerweise resultierenden geringeren Genauigkeit der Ausmessung sind die Wellenlängen auf die

[1]) W. C. Price, Phys. Rev. **45**, 843, 1934.

Tabelle 4. Hydrazin.

	λ	ν	Δν	Δν der Kanten		λ	ν	Δν	Δν der Kanten
								7	
×	2540	39358		—		2379,6	42011		—
	2539	39374	16	—	×	2378,3	42034	23	48
×	2522	39639	265	281		2377,6	42046	12	—
	2521	39655	16	—		2376,9	42059	13	—
×	2508	39860	205	221		2376,5	42066	7	—
	2506,8	39879	19	—		2376,0	42075	9	—
	2505	39908	29	—		2375,4	42085	10	—
×	2479	40327	419	467		2374,0	42110	25	—
×	2456,4	40698	371	371		2373,6	42117	7	—
	2455,3	40716	18	—		2373,0	42128	11	—
×	2454	40737	21	39		2372,6	42135	7	—
×	2449,7	40809	72	72		2372,0	42146	11	—
	2449	40821	12	—		2371,7	42151	5	—
×	2446,9	40856	35	47		2371,3	42158	7	—
×	2441,7	40943	87	87		2371,0	42163	5	—
	2440,8	40958	15	—		2370,5	42172	9	—
×	2433,3	41084	126	141		2370,0	42181	9	—
	2432,5	41097	13	—		2369,5	42190	9	—
	2431,7	41111	14	—		2368,7	42204	14	—
×	2426,3	41203	92	119		2368,0	42217	13	—
	2425,3	41219	16	—	×	2364,0	42288	71	254
	2424,7	41230	11	—		2363,5	42297	9	—
×	2423,0	41258	28	55		2363,0	42306	9	—
×	2415,1	41394	136	136		2362,6	42313	7	—
×	2410,8	41467	73	73		2362,3	42319	6	—
	2410,0	41481	14	—		2361,8	42328	9	—
	2409,2	41495	14	—		2361,2	42338	10	—
×	2405,0	41567	62	100		2360,0	42360	22	—
×	2402,9	41604	37	37	×	2350,0	42540	180	252
	2402,1	41618	14	—	×	2345,6	42620	80	80
×	2399,0	41671	53	67		2344,9	42633	13	—
	2398,5	41680	9	—		2344,3	42644	11	—
	2398,0	41689	9	—		2344,0	42649	5	—
	2397,5	41697	8	—		2343,5	42658	9	—
×	2396,5	41715	18	44		2343,0	42667	9	—
	2396,0	41724	9	—		2342,6	42675	8	—
	2395,5	41732	8	—	×	2336,2	42791	116	171
	2395,0	41741	9	—		2335,4	42806	15	—
×	2393,0	41776	35	61		2334,8	42817	11	—
×	2390,7	41816	40	40	×	2313,0	43221	404	430
×	2386,0	41898	82	82	×	2302,0	43427	206	206
×	2381,0	41986	88	88	×	2281,5	43817	390	390
	2380,0	42004	18	—		2278,7	43871	54	—
			7						

erste Dezimale abgerundet worden. Bei den Werten zwischen 2540 und 2479 Å mußte sogar im allgemeinen auf ganze Zahlen abgerundet werden.

Die Banden sind nach Violett abschattiert. Die angekreuzten Werte gelten für die Bandenköpfe, während die anderen Zahlen zu den einzelnen Absorptionslinien gehören. Die Kanten haben einen Abstand von durchschnittlich 250 cm^{-1}. Daneben treten auch noch Kanten mit der Wellenzahldifferenz 60 cm^{-1} bzw. mit 120 cm^{-1} auf. Im zweiten Fall kann man wohl

annehmen, daß eine Kante so schwach war, daß sie übersehen worden ist. Die Aufstellung eines Kantenschemas war nicht ratsam, da es sich hier auch wieder um ein System im Zustand nahe der Prädissoziation handelt. Da von den einzelnen Absorptionslinien eine ganze Reihe gemessen werden konnte, gelang es, das Trägheitsmoment des angeregten Zustandes und den Abstand der beiden NH_2-Gruppen wenigstens näherungsweise zu bestimmen. Da die im Durchschnitt auftretenden Wellenzahldifferenzen der einzelnen Absorptionslinien 5, 9, 12, 16, 20, 24 cm^{-1} sich ungefähr wie die ganzen Zahlen 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 verhalten, konnte angenommen werden, daß 4 cm^{-1} als mittlerer Abstand der Linien anzusehen ist, und daß die fehlenden Linien ihrer Schwäche wegen der Beobachtung entgangen sind. Aus dieser Interpolation ergibt sich gemäß der Formel

$$\Delta \nu = \frac{h}{4\pi^2 J' c}$$

für $\Delta \nu = 4$ der Wert des Trägheitsmomentes des angeregten Zustandes zu $J' = 13{,}8 \cdot 10^{-40}$ g cm². Die Größenordnung ist hier richtig getroffen und bestätigt wiederum, daß es tatsächlich einzelne Absorptionslinien sind, die gemessen wurden. Ein Vergleich mit dem Trägheitsmoment des angeregten Stickstoffmoleküls, berechnet aus Aufnahmen in der gleichen Spektralgegend, befriedigt ebenfalls ($J' = 14{,}4 \cdot 10^{-40}$ g cm²). Somit kann obige Interpolation als angängig betrachtet werden. Da Hydrazin ein symmetrisches und nicht gewinkeltes Molekül besitzt, kann auch der Abstand der beiden NH_2-Gruppen bestimmt werden. Es ist $2L = 1{,}02 \cdot 10^{-8}$ cm. Auch hier ist ein Vergleich mit dem oben erwähnten Stickstoffmolekül zufriedenstellend ($2L = 1{,}13 \cdot 10^{-8}$ cm). Da unterhalb von 2270 Å kontinuierliche Absorption erfolgt, kann bei der ganzen Art des Spektrums erwartet werden, daß dort eine Dissoziation in die beiden Hälften des Moleküls erfolgt. Aus einer Dissoziation bei 2270 Å ergibt sich eine Dissoziationsarbeit von 122,4 cal/mol für die Lösung der N—N-Bindung. Bisher lag über Hydrazin nur eine Messung von Imanishi[1]) vor, der in diesem Gebiet sechs äquidistante Banden gefunden hat.

Ich benutze die Gelegenheit, Herrn Prof. Konen auch an dieser Stelle zu danken.

Bonn, März 1935.

[1]) S. Imanishi, Nature **127**, 782, 1931.

Berechnung von Ionisierungsspannungen aus der Thomas-Fermi-Gleichung mit Diracs Austauschkorrektion.

Von **L. Hulthén** in Stockholm.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Juni 1935.)

Es wird gezeigt, daß die Bedeutung eines in die Gleichung eingehenden Parameters $\mathrm{d}E/\mathrm{d}N$ ist (E Energie, N Anzahl Elektronen). Die Analogie mit dem Gibbsschen chemischen Potential wird kurz diskutiert. Für die Ionisierungsspannungen gelten Ausdrücke von der Form $-\frac{1}{e}\int_{N-1}^{N}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}N}\mathrm{d}N$. Die Auswertung dieser Integrale wird mit Hilfe der noch nicht veröffentlichten numerischen Lösung von H. Jensen ausgeführt.

§ 1. Die Thomas-Fermi-Gleichung mit der Diracschen Austauschkorrektion[1]) kann bekanntlich aus einer Minimumforderung für die Energie des betreffenden Systems abgeleitet werden[2]). Betrachten wir ein Atom mit der Kernladung $+Ze$ und der Elektronenzahl N. Die kinetische Energie ist dann durch den folgenden Ausdruck gegeben, wo ϱ die Elektronendichte angibt und $\mathrm{d}\tau$ das Volumenelement bedeutet:

$$E_{\mathrm{kin}} = c_K \int \varrho^{5/3}\,\mathrm{d}\tau,$$

$$\left[c_K = e^2 \cdot a_{\mathrm{H}} \cdot \pi^2 \cdot \frac{6}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}, \quad a_{\mathrm{H}} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = \text{Wasserstoffradius}\right],$$

die potentielle Energie:

$$E_{\mathrm{pot}} = -\int \frac{Ze^2}{|r|}\varrho\,\mathrm{d}\tau + \frac{1}{2}\int\int \frac{e^2\varrho\varrho'\,\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}\tau'}{|r'-r|}.$$

Die Austauschenergie wird schließlich[3]):

$$E_a = -c_a \int \varrho^{4/3}\,\mathrm{d}\tau \quad \left(c_a = e^2 \cdot \frac{3}{2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}\right).$$

ϱ wird nun so variiert, daß $E = E_{\mathrm{kin}} + E_{\mathrm{pot}} + E_a$ unter der Nebenbedingung

$$\int \varrho\,\mathrm{d}\tau = N \tag{1}$$

ein Minimum wird.

---

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc. 1930, S. 376. — [2]) H. Jensen, ZS. f. Phys. **89**, 713, 1934. — [3]) F. Bloch, ebenda **57**, 545, 1929; J. Slater, Rev. mod. Phys., Oktober 1934.

Aus den Gleichungen

$$\delta E = 0, \quad \delta N = 0$$

erhalten wir durch Einführung eines Multiplikators μ

$$\delta E - \mu \delta N = 0. \tag{2}$$

Für ϱ ergibt sich dann die folgende Gleichung:

$$\frac{5}{3} c_K \varrho^{2/3} - \frac{4}{3} c_a \varrho^{1/3} = e\varphi + \mu, \tag{3}$$

wo

$$\varphi = \frac{Ze}{|r|} - \int \frac{e\varrho' \, d\tau'}{|r' - r|}.$$

Die Gleichung (3) kann auch geschrieben werden:

$$\varrho^{1/3} = \sqrt{\frac{3}{5c_K}(e\varphi + \mu) + \left(\frac{2c_a}{5c_K}\right)^2} + \frac{2c_a}{5c_K}. \tag{4}$$

Es ist einleuchtend[1]), daß diese Gleichung für positive Ionen und neutrale Atome nur bis zu einem endlichen Radius r_0 benutzt werden kann und draußen durch etwas anderes ersetzt werden muß; das einfachste ist dann, die Dichte für $r > r_0$ gleich Null zu setzen, was auch sowohl Brillouin wie Jensen getan haben. Eine Randbedingung hat dann Jensen dadurch bekommen, daß er wieder das Minimum der Energie nimmt, d. h. $\partial E/\partial r_0 = 0$ setzt[1]). Das Resultat wird:

$$\varrho(r_0) = \left(\frac{c_a}{2c_K}\right)^3 = \frac{1}{470\, a_H^5}. \tag{5}$$

Die Randbedingung von Brillouin[2]) erhält man einfach dadurch, daß man mit der Gleichung (4) bis an die Stelle geht, wo die Wurzel verschwindet.

$$\varrho(r_0) = \left(\frac{2c_a}{5c_K}\right)^3 = \frac{1}{918\, a_H^3}. \tag{5a}$$

Dies ist damit äquivalent, daß wir das kleinstmögliche μ nehmen[2]). Für μ gilt es nun nach Brillouin eine einfache Deutung, nämlich als größte Energie, die ein Elektron im Atom haben kann. [Dies folgt sofort, wenn man in (3) statt ϱ den größtmöglichen Impuls P einsetzt, den ein Elektron an der betreffenden Stelle haben kann.]

---

[1]) H. Jensen, l. c.; ZS. f. Phys. **93**, 235, 1935. — [2]) L. Brillouin, Journ. de phys. (5) **5**, 185, 1934.

§ 2. An der Stelle des Minimums von E kann eine Variation δE nur noch durch eine Änderung δN der Elektronenzahl hervorgerufen werden, d. h. wenn E seinen Minimalwert annimmt, gilt

$$\delta E = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}N}\,\delta N.$$

Ein Vergleich mit (2) zeigt, daß

$$\mu = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}N}^{1}). \tag{6}$$

Durch direkte Ableitung von E nach N unter Berücksichtigung der Gleichungen (1) und (3) kann man die verallgemeinerte Beziehung zwischen μ und $\mathrm{d}E/\mathrm{d}N$ erhalten:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}N} = \int_0^{r_0} \frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}N}\,4\pi r^2\,\mathrm{d}r\left(\frac{5}{3}\,c_K\,\varrho^{2/3} - \frac{4}{3}\,c_a\,\varrho^{1/3} - \frac{Z e^2}{|r|} + e^2\int\frac{\varrho'\,\mathrm{d}\tau'}{|r'-r|}\right)$$
$$+ 4\pi r_0^2\,\frac{\mathrm{d}r_0}{\mathrm{d}N}\left(c_K\,\varrho_0^{5/3} - c_a\,\varrho_0^{4/3} - \frac{(Z-N)\,e^2}{r_0}\,\varrho_0\right),$$

wo ϱ_0 statt $\varrho\,(r_0)$ steht. Aus der Normierungsbedingung (1) folgt indessen:

$$\int_0^{r_0}\frac{\mathrm{d}\varrho}{\mathrm{d}N}\,4\pi r^2\,\mathrm{d}r + 4\pi r_0^2\,\frac{\mathrm{d}r_0}{\mathrm{d}N}\,\varrho_0 = 1.$$

Diese Gleichung zusammen mit (3) gibt:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}N} = \mu + 4\pi r_0^2\,\frac{\mathrm{d}r_0}{\mathrm{d}N}\left(\frac{1}{3}\,c_a\,\varrho_0^{4/3} - \frac{2}{3}\,c_K\,\varrho_0^{5/3}\right). \tag{6a}$$

Wenn wir die Randbedingung von Jensen wählen, verschwindet das Zusatzglied, wie es ja auch sein muß, da in diesem Falle die Energie wirklich den Minimalwert erreicht. Die Randbedingung von Brillouin aber gibt:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}N} = \mu + 4\pi r_0^2\,\frac{\mathrm{d}r_0}{\mathrm{d}N}\left(\frac{2c_a}{5c_K}\right)^4\cdot\frac{c_a}{15} = \mu + \frac{r_0^2\,\dfrac{\mathrm{d}r_0}{\mathrm{d}N}}{a_H^3}\cdot\frac{e^2}{2a_H}\cdot\frac{1}{7{,}5\,\pi^6}\cdot \tag{6b}$$

Die Beziehung (6) gilt auch für Moleküle und andere Systeme, welche man mit der Thomas-Fermi-Methode behandeln kann.

---

[1]) Es gilt, wie leicht gezeigt werden kann, unter sehr allgemeinen Voraussetzungen, daß $\mu = \mathrm{d}F/\mathrm{d}f$, wenn eine Funktion von irgendwelchen Variablen: $F\,(x, y, z, \ldots)$ unter der Nebenbedingung $f\,(x, y, z, \ldots) = \text{const.}$ einen Extremalwert annehmen soll und man die Gleichung mit dem Lagrangeschen Multiplikator μ anschreibt: $\delta F - \mu\,\delta f = 0$. Vgl. auch W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **80**, 587, 1933.

Es besteht nach (6) eine nahe Beziehung zwischen μ und dem Gibbsschen „chemischen Potential"[1]). In der Tat kann man μ als chemisches Potential beim absoluten Nullpunkt ansehen. Zum näheren Durchführen dieser Beziehung nehmen wir z. B. an, daß zwei Atome mit gegebenen Kernladungen und festem Kernabstande in schwacher Wechselwirkung miteinander stehen. Wenn die gesamte Anzahl der Elektronen $N_1 + N_2$ festgelegt ist, muß man erwarten, daß die Gleichgewichtsbedingung lauten wird:

$$\mu_1 = \mu_2,$$

was auch leicht gezeigt wird. Aus

$$\frac{\mathrm{d}E_1}{\mathrm{d}N_1}\delta N_1 + \frac{\mathrm{d}E_2}{\mathrm{d}N_2}\delta N_2 = 0, \quad \delta N_1 + \delta N_2 = 0$$

folgt sofort:

$$\frac{\mathrm{d}E_1}{\mathrm{d}N_1} = \frac{\mathrm{d}E_2}{\mathrm{d}N_2} \quad \text{oder} \quad \mu_1 = \mu_2.$$

Für ein Atom ist μ sogleich zu bestimmen. Aus der Gleichung (3), der Randbedingung (5) und den Ausdrücken für c_a und c_K folgt:

$$\mu = -\frac{e^2}{2a_H}\cdot\frac{15}{16\pi^2} - e\varphi(r_0) = -\frac{e^2}{2a_H}\cdot\frac{15}{16\pi^2} - \frac{(Z-N)e^2}{r_0}. \tag{7}$$

Mit der Randbedingung von Brillouin wird das erste Glied

$$-\frac{e^2}{2a_H}\cdot\frac{1}{\pi^2}.$$

Die Ionisierungsspannung, die nötig ist, um ein Elektron vom Atom loszureißen, erhält man nun durch das Integral:

$$-\frac{1}{e}\int_{N_1-1}^{N_1}\mu\,\mathrm{d}N = \frac{e}{2a_H}\left(\frac{15}{16\pi^2} + 2\cdot\int_{N_1-1}^{N_1}\frac{(Z-N)}{r_0/a_H}\,\mathrm{d}N\right). \tag{8}$$

Jensen in Hamburg hat die Gleichung (3) für $Z = 54$ (Xenon) und $Z = 36$ (Krypton) gelöst und hat mir freundlicherweise gestattet, seine noch unveröffentlichten Resultate zu benutzen. In den folgenden Tabellen 1 und 2 stehen die Radien als Funktionen von $Z - N$ (Kernladungszahl —Elektronenzahl).

Tabelle 1. Krypton ($Z = 36$).

$Z-N$	0	0,125	0,33	0,6	0,9	1,3	1,73	2,3	3	4
r_0/a_H	4,4	4,3	4,0	3,75	3,48	3,22	2,95	2,68	2,44	2,15

[1]) Herr Prof. O. Klein hat mich freundlicherweise darauf hingewiesen.

Tabelle 2. Xenon ($Z = 54$).

$Z - N$	0	0,35	0,54	1	1,35	1,75	2	2,5	2,75	3
r_0/a_H	4,62	4,16	3,95	3,58	3,36	3,16	3,04	2,86	2,78	2,70

Das Integral in (8) ist graphisch berechnet worden. Die Resultate sind in der Tabelle 3 angegeben. Zum Vergleich werden auch die Ionisierungsspannungen angeführt, die Sommerfeld[1]) aus der gewöhnlichen Thomas-Fermi-Gleichung berechnet hat.

Tabelle 3. Erste bis vierte Ionisierungsspannungen in Volt für $Z = 54$ und $Z = 36$.

	1.	2.	3.	4.	
Krypton, Sommerfeld .	2,0	9,5	20,1	38,3	$Z = 36$
Krypton, Verfasser . .	5,0	14,5	27,4	43	
Xenon, Sommerfeld . .	1,9	8,6	18,5	31,6	$Z = 54$
Xenon, Verfasser . . .	4,8	13,7	25,1	(39)[2])	

Wenn man Brillouins Randbedingung wählt, bekommt man aus (6b) statt (8) den Ausdruck:

$$-\frac{1}{e}\int_{N_1-1}^{N_1}\mu\,\mathrm{d}N-\frac{1}{7250\,a_H^3}\cdot\frac{e}{2\,a_H}\cdot\int_{N_1-1}^{N_1}r_0^3\frac{\mathrm{d}\,r_0}{\mathrm{d}\,N}\,\mathrm{d}N$$

$$=\frac{e}{2\,a_H}\left[\frac{1}{\pi^2}+2\int_{N_1-1}^{N_1}\frac{Z-N}{r_0/a_H}\,\mathrm{d}N-\frac{1}{7250}\int_{N_1-1}^{N_1}\left(\frac{r_0}{a_H}\right)^3\frac{\mathrm{d}\left(\frac{r_0}{a_H}\right)}{\mathrm{d}\,N}\,\mathrm{d}N\right].$$

Das erste konstante Glied gibt hier einen Beitrag von 1,37 Volt[3]) statt 1,28 Volt in (8), und das letzte Integral gibt z. B. für Xenon höchstens — 0,07 Volt. Nun ist im Falle von Brillouin μ ein Minimum, also muß das Integral $-1/e\int\mu\,\mathrm{d}N$ ein Maximum und damit größer als in dem Falle von Jensen sein. Wir wissen aber auch, daß die Radien r_0 mit der Randbedingung (5a) etwas größer werden als mit der Bedingung (5). Also kann der Unterschied zwischen den beiden Integralen $-1/e\int_{N_1-1}^{N_1}\mu\,\mathrm{d}N$ nicht größer

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **80**, 415, 1933. Es sei hier erwähnt, daß die Sommerfeldsche Formel für die Energie eines Ions mit Hilfe der Beziehung $\mu = \mathrm{d}E/\mathrm{d}N$, die natürlich auch für die Thomas-Fermi-Gleichung ohne „Austausch"-Korrektion gilt, leicht abgeleitet werden kann. — [2]) Dieser Wert ist extrapoliert. — [3]) Vgl. L. Brillouin, l. c.

als $(1{,}37 - 1{,}28) = 0{,}09$ Volt sein. Die Ionisierungsspannungen für die beiden Fälle können sich also höchstens um 0,1 Volt unterscheiden, und es ist also wenigstens für unsere Berechnung belanglos, welche Randbedingung man wählt.

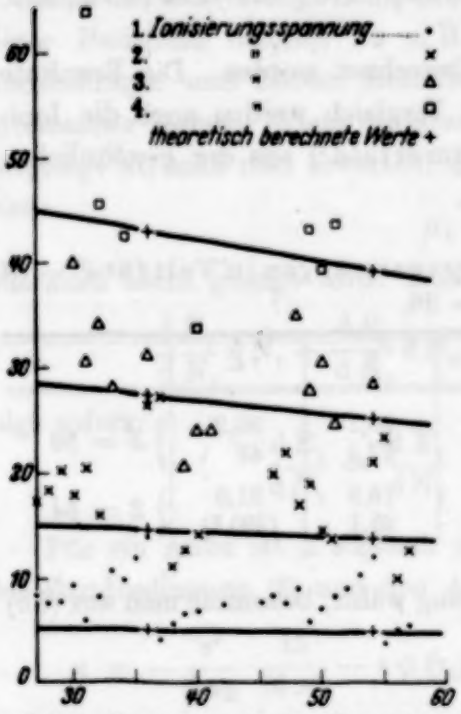


Fig. 1. Vergleich zwischen den experimentell bekannten und den nach (8) berechneten Ionisierungsspannungen. Die letzteren sind durch gerade Linien verbunden, was natürlich nur annähernd richtig ist.

Es scheint auf den ersten Blick merkwürdig, daß die theoretisch berechneten ersten Ionisierungsspannungen viel näher den Werten der Alkaliatome als denen der Edelgase liegen (siehe die Fig. 1). Die Ursache ist folgende: Man macht in der potentiellen Energie einen Fehler dadurch, daß man die Wirkung des Elektrons auf sich selbst mit einbezieht. Diesen Fehler soll die Austauschkorrektion u. a. aufheben, aber sie ist, wie man leicht sehen kann, in den äußeren Gebieten des Atoms zu klein, um dies vollständig zu leisten.

Ich benutze die Gelegenheit, um Herrn Prof. O. Klein für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit zu danken.

Herrn Dr. Hans Jensen in Hamburg danke ich für seine Freundlichkeit, mir seine unveröffentlichten Resultate zur Verfügung zu stellen, sowie für wertvolle Diskussionen während meines Aufenthaltes in Hamburg.

Zusatz bei der Korrektur. Die obenerwähnte Ableitung der Sommerfeldschen Formel für die Energie eines Ions kann in folgender Weise durchgeführt werden. Man bildet $\mathrm{d}E/\mathrm{d}Z$ unter Konstanthaltung von N/Z:

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}Z}\right)_{\frac{N}{Z}\text{ konst.}} = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}N}\cdot\frac{N}{Z} - \int\frac{e^3\varrho\,\mathrm{d}\tau}{r} = -\frac{(Z-N)e^2}{r_0}\cdot\frac{N}{Z} - \int\frac{e^3\varrho\,\mathrm{d}\tau}{r},$$

denn ohne Austauschkorrektion ist

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}N} = \mu = -\frac{(Z-N)e^2}{r_0} \quad \text{[vgl. (7)]}.$$

Für ϱ gilt jetzt [siehe (3)]

$$\varrho = \left(\frac{3}{5 c_K}\right)^{3/2} (e\varphi + \mu)^{3/2}.$$

Wir setzen wie gewöhnlich:

$$\varphi + \frac{\mu}{e} = \frac{Ze}{r} \cdot \chi(x), \quad r = a_H \cdot \frac{x}{Z^{1/3}} \cdot \left(\frac{9\pi^2}{128}\right)^{1/3},$$

dann gilt für χ bekanntlich:

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{\chi^{3/2}}{x^{1/2}},$$

und wir bekommen unter Benutzung der Beziehung:

$$\chi'(x_0) \cdot x_0 = -\frac{Z-N}{Z}$$

den folgenden Ausdruck:

$$\left(\frac{dE}{dZ}\right)_{\frac{N}{Z}\text{ konst.}} = \frac{e^2}{a_H} \cdot \left(\frac{128}{9\pi^2}\right)^{1/3} \cdot \left\{-\frac{(Z-N)Z^{1/3}}{x_0} \cdot \frac{N}{Z} - Z^{4/3}(\chi'(x_0) - \chi'(0))\right\}$$

$$= \frac{e^2}{a_H} \cdot \left(\frac{128}{9\pi^2}\right)^{1/3} \cdot \left\{\left(1-\frac{N}{Z}\right)^2 \cdot \frac{Z^{4/3}}{x_0} + \chi'(0) \cdot Z^{4/3}\right\}.$$

Wir integrieren dann unter Konstanthaltung von N/Z — dabei bleibt bekanntlich auch x_0 konstant — und erhalten die Sommerfeldsche Formel:

$$E = \frac{e^2}{a_H} \cdot \left(\frac{128}{9\pi^2}\right)^{1/3} \cdot \frac{3}{7} \cdot Z^{1/3} \left\{\frac{(Z-N)^2}{x_0} + Z^2 \cdot \chi'(0)\right\}.$$

Es ist zu bemerken, daß bei dieser Ableitung der Virialsatz nicht verwendet worden ist.

Wenn man die Austauschkorrektion mit einbezieht, läßt sich die obige Integration nicht ausführen, weil man dann die Gl. (3) nicht durch Transformation auf eine von der Atomnummer unabhängige Gleichung zurückführen kann und x_0 deswegen nicht mehr nur von N/Z abhängt.

Wollte man mit Hilfe der Ausdrücke für E_{kin} usw. die totalen Energien für verschiedene Elektronenzahlen berechnen, um dadurch die Ionisierungsspannungen zu erhalten, so müßte man ziemlich unangenehme numerische Integrationen durchführen und würde trotzdem ungenauere Resultate als aus (8) bekommen, da man die Ionisierungsspannung als kleine Differenz zweier großer Zahlen bekäme.

(Mitteilung aus dem Institut für angewandte Metallkunde der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg Nr. 157.)

Über ein Kriterium für das Auftreten geordneter Atomverteilungen in metallischen Mischkristallreihen.

Von **H. J. Seemann** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Mai 1935.)

Es wird auf einen mutmaßlichen Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Gitterkonstanten und dem Auftreten geordneter Atomverteilungen in lückenlosen metallischen Mischkristallreihen hingewiesen. Diejenigen Reihen, in denen im Zustand regelloser Atomverteilung Gitteraufweitung besteht, ergeben geordnete Atomverteilungen im Gegensatz zu den Reihen, die im Zustand regelloser Atomverteilung Gitterkontraktion zeigen.

Bekanntlich kann man in einigen lückenlosen metallischen Mischkristallreihen den bei hoher Temperatur stabilen Zustand regelloser Atomverteilung („ungeordnete Mischphase") vermöge einer bei Temperaturen von einigen Hundert Grad C einsetzenden Umwandlung in einen Zustand geordneter Atomverteilung („geordnete Mischphase") gleicher oder verschiedener Gitterstruktur mit weitgehend veränderten physikalischen Eigenschaftswerten überführen, während in anderen Mischkristallreihen eine solche Umwandlung bisher nicht nachgewiesen ist, mithin in diesen Fällen nur der Zustand regelloser Atomverteilung zur Beobachtung gelangt. Ein tieferer Zusammenhang dieses unterschiedlichen Verhaltens mit dem Bau bzw. der Affinität der miteinander legierten Metallatome, dessen Auffindung grundsätzlich das letzte Ziel derartiger Untersuchungen bilden muß, ist noch nicht ersichtlich. Indessen scheint ein einfacher Zusammenhang mit dem Verhalten der Gitterkonstanten bzw. dem Raumbedarf der Atome zu bestehen, der möglicherweise ein Kriterium für das Auftreten geordneter Mischphasen in derartigen Legierungen bietet, worauf im folgenden kurz hingewiesen sei.

In Fig. 1 ist nach den mir bekannten neueren Untersuchungen der Verlauf der bei Zimmertemperatur röntgenometrisch ermittelten Gitterkonstanten als Funktion der Zusammensetzung in Atomprozenten für einige einfache Mischkristallreihen dargestellt; die Kurven beziehen sich in allen Fällen auf den Zustand regelloser Atomverteilung. Die Reihen Ag—Au[1]),

[1]) G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **60**, 481, 1930.

Ag—Pd[1]), Au—Pd[1]), Au—Pt[1]) und Cu—Ni[2]), in denen bisher eine geordnete Atomverteilung nicht nachgewiesen ist, zeigen entweder eine Gitter*kontraktion* bei der Mischkristallbildung (Au—Ag, Cu—Ni) oder einen innerhalb der Fehlergrenze linearen Verlauf der Gitterkonstanten, in keinem Fall aber — worauf es uns hier ankommt — eine Gitteraufweitung. In auffallendem Gegensatz hierzu zeigen die Reihen Cu—Au[3]), Cu—Pd[4]) und Cu—Pt[5]), in denen in der Gegend von 25 u. 50 Atom-% Au bzw. Pd bzw. Pt geordnete Mischphasen auftreten, einerseits eine beträchtliche Gitter*aufweitung* im Zustand *regelloser* Atomverteilung und andererseits eine Gitter*kontraktion* bei der Bildung der *geordneten* Mischphase, die allerdings im Cu_3Pd-Gebiet offenbar sehr gering und daher nicht nachgewiesen ist; für das CuPt-Gebiet ist das Verhalten der Gitterkonstanten beim Übergang von der ungeordneten zur geordneten Atomverteilung noch nicht untersucht.

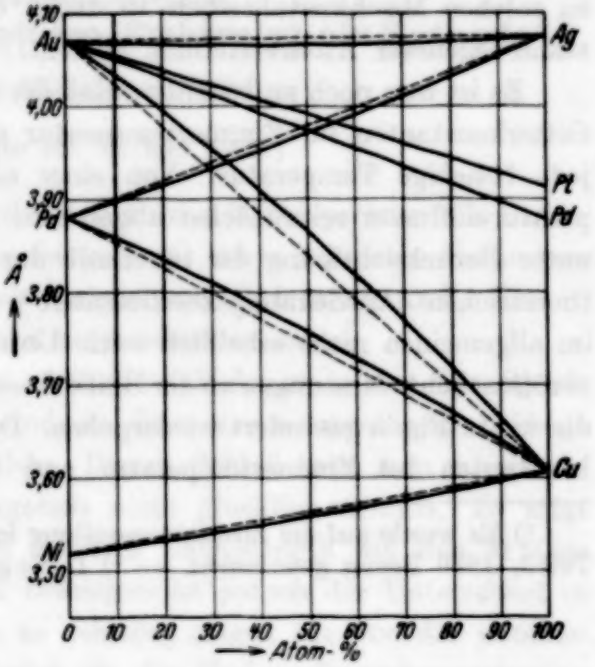


Fig. 1.

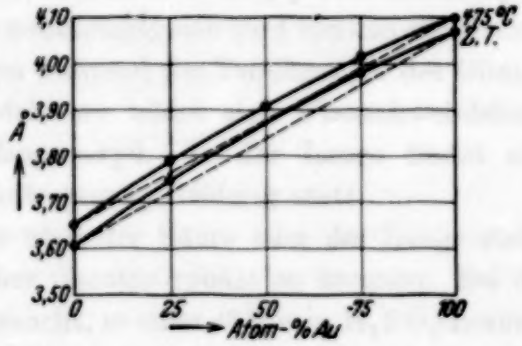


Fig. 2.

Man kann also eine Gitterkontraktion der geschilderten Art im Sinne einer Abnahme der Gesamtgitterenergie auffassen. Unter diesem Gesichts-

[1]) W. Stenzel u. J. Weerts, Siebert-Festschrift 1931. S. 288 u. 300. — [2]) E. A. Owen u. L. Pickup, ZS. f. Krist. **88**, 116, 1934. — [3]) A. E. van Arkel u. J. Basart, ebenda **68**, 475, 1928; L. Vegard u. A. Kloster, ebenda **89**, 560, 1934. — [4]) J. O. Linde, Ann. d. Phys. (5) **15**, 249, 1932. — [5]) Freundliche briefliche Mitteilung des Herrn Dr. J. O. Linde, Stockholm, vom 24. April 1935.

punkt ist es dann verständlich, daß in den Fällen, in denen im Zustand regelloser Atomverteilung eine Gitteraufweitung stattfindet, die Bildung geordneter Mischphasen unter Gitterkontraktion begünstigt ist im Gegensatz zu solchen Mischkristallreihen, in denen Gitterkontraktion bereits im Zustand regelloser Atomverteilung besteht.

Es ist nun noch zu beachten, daß der in Fig. 1 dargestellte Verlauf der Gitterkonstanten für Zimmertemperatur gilt und nicht ohne weiteres für jede beliebige Temperatur. Von einer näheren Untersuchung des Temperatureinflusses sei zunächst abgesehen; nach einer Überschlagsrechnung unter Berücksichtigung der innerhalb der Legierungsreihen verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten[1]) dürfte jedoch dieser Einfluß im allgemeinen nicht erheblich sein. Unmittelbar zeigen dies vor kurzem veröffentlichte Messungen an der Reihe Cu—Au von Vegard und Kloster[2]), die wir in Fig. 2 gesondert wiedergeben. Danach ist der Verlauf der Gitterkonstanten bei Zimmertemperatur und bei 475° C nahezu der gleiche.

[1]) Es wurde auf die Zusammenstellung in W. Guertlers Metallographie 2, Teil 2, 1926 Bezug genommen. — [2]) L. Vegard u. A. Kloster, l. c.

Bemerkung zu der Arbeit von W. Braunbek: „Untersuchungen an Gasentladungen mit einem Elektrolyt als Kathode“ [1]).

Von **Alfons Klemenc** in Wien.

(Eingegangen am 16. Mai 1935.)

In der genannten Arbeit werden von Braunbek experimentelle Untersuchungen mitgeteilt, welche für die von mir schon seit einer Reihe von Jahren untersuchte Glimmlichtelektrolyse von Bedeutung sind. Nur in wenigen Worten wäre einiges dazu notwendige zu sagen.

Herr Braunbek nimmt an, daß die OH-Ionen in der Lösung als Elektronenquelle allein möglich sind, da diese eine entsprechende niedrige Ablösearbeit für das Elektron haben. Diesen Schluß kann man mit Rücksicht auf das experimentelle Ergebnis nicht glücklich nennen. Es zeigt eine 43%ige H_2SO_4-Lösung den gleichen Kathodenfall wie eine 31%ige KOH-Lösung. In diesen beiden Lösungen ist jedoch der Unterschied in der Hydroxylionenkonzentration so gewaltig (sagen wir von der Größenordnung 10^8), daß es schwer möglich ist, der Hydroxylionenkonzentration eine Bedeutung in diesem Prozeß zuzuschreiben.

Nachdem der Kathodenfall nun nahezu *unabhängig* vom Elektrolyten ist, wird es verständlich, daß er auch unabhängig sein wird von den chemischen Reaktionen, die sich im Elektrolyten während des Durchganges des Glimmstromes abspielen. In der Schwefelsäure bildet sich Überschwefelsäure, Carosche Säure und Wasserstoffsuperoxyd. In der Lauge findet nur Elektrolyse mit geringer Wasserstoffsuperoxydbildung statt.

Der Glimmlichtbogen, welcher über der Säure oder der Lauge steht, scheint für das erste *nicht* in gleicher Gasatmosphäre zu brennen. Bei der Schwefelsäure wird Sauerstoff verbraucht, in einer 43%igen H_2SO_4-Lösung, wie sie bei den Experimenten von Herrn Braunbek verwendet worden ist, macht die Summe der in der Lösung sich bildenden Oxydationsprodukte etwa 180% des Faraday-Äquivalentes aus. Bei der Lauge als Elektrolyt ist diese Oxydation nur ganz gering. Daß sich kein nennenswerter Unterschied im Kathodenfall ergibt, ist nach der Arbeit von Klemenc und Kantor [2]) zu erwarten, welche nachgewiesen haben, daß polarer Sauerstoff unter den Bedingungen der Glimmlichtelektrolyse *nicht* oxydiert,

---

[1]) W. Braunbek, ZS. f. Phys. **91**, 184, 1934. — [2]) A. Klemenc u. Th. Kantor, ZS. f. phys. Chem. (B) **27**, 359, 1935.

demnach der Bogen über Lauge wie über Schwefelsäure *tatsächlich* in gleicher Gasatmosphäre brennt. Aus diesem Grunde ist ein gleicher Kathodenfall bei beiden Elektrolytlösungen zu erwarten, wie es auch von Herrn Braunbek gefunden worden ist.

Wie in der genannten Arbeit[1]) ausgeführt ist, sind die chemischen Reaktionen im Elektrolyten auf die primäre Reaktion

$$H_2O \rightarrow H + OH$$

zurückzuführen, welche sich im Glimmbogen einstellt. Dieser Vorgang ist in allen wässerigen Elektrolytlösungen unabhängig von ihrer Zusammensetzung der *gleiche*. Es ist deshalb zu vermuten, daß der Vorgang mit dem stets gleichbleibenden, vom Elektrolyten fast unabhängigen, Kathodenfall zusammenhängen kann.

Aus den angeführten Versuchen scheint es mir, als ob gerade die Glimmlichtversuche mit einer Elektrolytkathode dafür sprechen würden, daß es nicht notwendig ist, in der Wechselwirkung von positiven Ionen mit der Elektrolytkathode die Quelle für eine Elektronenbildung zu suchen.

Wien, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule.

[1]) Siehe Fußnote 2, S. 799.

Erwiderung auf die Bemerkung von A. Klemenc[1]).

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

(Eingegangen am 12. Juni 1935.)

Die Einwände des Herrn Klemenc gegen meine Deutung des Kathodenfalls an Elektrolytkathoden[2]) beruhen auf einem Mißverständnis. Ich habe nämlich nicht behauptet, daß die Teilchen mit der niedrigsten Elektronenablösearbeit, die als hauptsächliche Elektronenquelle in Frage kommen, *immer* die OH-Ionen, sondern *allgemein* die *Anionen* des Elektrolyten sind. Die OH-Ionen waren nur als besonders durchsichtiges Beispiel herausgegriffen und eingehender behandelt.

In einer H_2SO_4-Lösung ist demnach der Kathodenfall natürlich nicht durch die in äußerst geringer Konzentration vorhandenen OH-Ionen, sondern hauptsächlich durch die SO_4-Ionen bedingt.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule.

[1]) A. Klemenc, ZS. f. Phys. **95**, 799, 1935. — [2]) W. Braunbek, ebenda **91**, 184, 1934.

Mitteilung.

Infolge einer Erkrankung, über die das unten aufgeführte ärztliche Gutachten[1]) Auskunft gibt, sehe ich mich veranlaßt, die folgenden Veröffentlichungen aus dem Jahre 1934 zurückzuziehen:

Polarisation der Elektronen an freien Atomen. ZS. f. Phys. **88**, 242, 1934.

Polarisation der Elektronen in magnetischen Feldern. ZS. f. Phys. **90**, 166, 1934.

Versuche mit künstlich erzeugten Positronen. ZS. f. Phys. **92**, 485, 1934.

Versuche mit künstlich erzeugten Positronen. ZS. f. techn. Phys. **15**, 575, 1934.

Messung hoher Spannungen mittels Elektronenbeugung. Ann. d. Phys. **22**, 594, 1934.

Es besteht keine Veranlassung, frühere Arbeiten ganz oder teilweise zurückzuziehen.

E. Rupp.

[1]) Aus dem Gutachten des Arztes, Dr. E. Freiherr von Gebsattel, Fürstenberg (Meckl.): Die Untersuchung ergab, daß Dr. Rupp seit 1932 an einem mit psychogenen Dämmerzuständen verbundenen seelischen Schwächezustand (Psychasthenie) erkrankt war. Während dieser Erkrankung und durch sie bestimmt, hat er, ohne sich dessen bewußt zu sein, Mitteilungen über physikalische Phänomene (Positronen, Atomzertrümmerung) veröffentlicht, die den Charakter von „Fiktionen" an sich tragen. Es handelt sich um einen Einbruch von traumartigen Zuständen in das Gebiet seiner Forschertätigkeit. Seine völlige Wiederherstellung wird mit völliger Sicherheit erfolgen.

Berichtigung

zu der Arbeit „Die Diffusion des Wasserstoffs im Palladium"[1]).

Von **B. Duhm.**

Bei der Berechnung der Diffusionskonstanten ist ein Rechenfehler unterlaufen, auf den mich Dr. Jost-Hannover freundlicherweise aufmerksam gemacht hat. Ich möchte ihm an dieser Stelle nochmals herzlichst danken. Für Kurve 11 ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $D \sim 5{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec, für Kurve 14 ein Diffusionskoeffizient von $D \sim 4{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec. Als Mittelwert kann man $D \sim 5 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec annehmen. Hiermit wird $e_{\text{eff}} \sim {}^1/_{25}$. Also ist eine Abschirmung durch den Schwarmeffekt der Elektronen um die Protonen vorhanden.

[1]) ZS. f. Phys. **94**, 434, 1935.

Autorenregister.

Arsenjewa-Heil, A. und Heil, O. Eine neue Methode zur Erzeugung kurzer, ungedämpfter, elektromagnetischer Wellen großer Intensität. S. 752.

Baeyer, H. J. v. Anwendung der Koinzidenzmethode auf die Untersuchung von Kernprozessen. S. 417.

Betz, Hans. Das elektrisch erregte Phosphoreszenzleuchten dünner Schichten von Al_2O_3 in Abhängigkeit von Fremdstoffzusätzen. S. 189.

Blaton, J. Quaternionen, Semivektoren und Spinoren. S. 337.

Bondy, H., Johannsen, G. und Popper, K. Über die relativen Häufigkeiten der Isotope von Kalium und Rubidium. S. 46.

Brandt, O. und Freund, H. Zur Sichtbarmachung stehender Schall- und Ultraschallwellen in Gasen. S. 415.

Braunbek, Werner. Erwiderung auf die Bemerkung von A. Klemenc. S. 800.

Bruck, H. s. Minkowski R.

Czerny, M., Heins, H. und Woltersdorff, W. Drehplattenmethode zur Messung kleiner Lichtzeigerausschläge (Ergänzungen). S. 262.

Dürichen, W. s. Müller, Fr.

Eckardt, A., Gebauer, R. und Rausch von Traubenberg, H. Über die bei der Lithiumzertrümmerung durch Protonen auftretende weiche γ-Strahlung. S. 210.

Engl, J. und Heidtkamp, G. Die Temperaturabhängigkeit der Kegeldruckhärte der Metalle. I. S. 30.

Erdélyi, Artur. Bemerkungen zur Ableitung des Snelliusschen Brechungsgesetzes. S. 115.

— Druckfehlerberichtigung. S. 698.

Ertel, Hans. Über die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante. S. 775.

Flügge, S. Gibt es ein Neutron der Masse 2? S. 312.

— und Krebs, A. Treten Bineutronen bei Kernumwandlungen auf? S. 319.

Franz, Walter. Streuung harter Strahlung durch gebundene Elektronen. S. 652.

Frenkel, M. Die asymptotischen Lösungen der in der Theorie der radioaktiven α-Emission auftretenden Differentialgleichung. S. 599.

Freund, H. s. Brandt, O.

Füchtbauer, Chr. und Reimers, H.-J. Verbreiterung und Verschiebung der Linien des Cäsiumserienendes durch Krypton. S. 1.

Gebauer, R. s. Eckardt, A.

Gerö, L. Störung und Prädissoziation im $b\,^3\Sigma$-Term des CO-Bandenspektrums. S. 747.

Gombás, Paul. Zur Theorie der Alkalimetalle. S. 687.

Grossmann, E. und Hiedemann, E. Darstellung der Fresnelschen Beugungserscheinungen mit Wasseroberflächenwellen und Ultraschallwellen. S. 383.

Grundström, B. Die Bandenspektra des Calciumhydrids. III. S. 574.

Heidtkamp, G. s. Engl, J.

Heil, O. s. Arsenjewa-Heil, A.

Heimer, Alf. Über das Bandenspektrum des Wismuthydrids. S. 328.

—, Tage. Neue Bandensysteme des Kupferhydrids. S. 321.

Heins, H. s. Czerny, M.

Hiedemann, E. s. Grossmann, E.

Hilgendorff, H. J. Die Absorptionsspektren von Blausäure, Hydrazin, Äthylen und Ammoniak im Schumann-Gebiet und von Hydrazin im Quarzultraviolett. S. 781.

Hlučka, Franz. Untersuchungen über die den äußeren Photoeffekt bestimmende Lichtverteilung. S. 486.

Hulthén, L. Berechnung von Ionisierungsspannungen aus der Thomas-Fermi-Gleichung mit Diracs Austauschkorrektion. S. 789.

Jabłoński, A. Eine Theorie der zeitlichen Abklingung des Leuchtens bei polarisierter Fluoreszenz von Farbstofflösungen. S. 53.

Jacyna, Witold. Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. V. Kompressibilität des Heliums unterhalb des kritischen Zustandes im Intervall von 4,34° K bis 2,59° K. S. 246.

— Der ψ_0-Wert auf Grund der neuen Zustandsgleichung. S. 252.

— Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. VI. Das kritische Gebiet bei Helium. S. 253.

— Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. VII. Das Boyle-Gebiet bei Helium. S. 409.

— Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. VIII. Inversionslinie des Joule-Thomson-Effektes bei Helium. S. 692.

Jehle, Herbert. Eichinvarianz und Lichtgeschwindigkeit. S. 243.

Johannsen, G. s. Bondy, H.

Johnson, Nils G. Über den Einfluß der chemischen Bindung auf das $K\alpha_{1,2}$-Dublett des Siliciums. S. 93.

Jordan, P. Zur Quantenelektrodynamik. I. Eichinvariante Quantelung. S. 202.

Kiessig, H. Die Linien der M-Reihe von Niob bis Silber. S. 555.

Klarmann, H. Umwandlung von Aluminium durch Neutronen. S. 221.

Klemenc, Alfons. Bemerkung zu der Arbeit von W. Braunbek: „Untersuchungen an Gasentladungen mit einem Elektrolyt als Kathode". S. 799.

Kluge, W. Die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit zusammengesetzter Photokathoden bei Variation des Trägermetalles und des Alkalimetalles. S. 734.

Kohler, Max. Magnetische Widerstandsänderung in Metallkristallen. S. 365.

Krebs, A. s. Flügge, S.

Kroemer, H. Untersuchungen von Koronaentladungen mit der Nebelkammer. S. 647.

Leiss, Carl. Über einen neuen Vakuummonochromator und Spektrographen mit Quarz- oder Fluoritoptik für das Gebiet von 0,700 μ bis 0,160 μ (Quarz) bzw. 0,700 μ bis 0,130 μ (Fluorit). S. 778.

Liempt, J. A. M. v. und Vriend, J. A. de. Ein neues Verfahren zur Prüfung photographischer Momentverschlüsse. S. 198.

Lindemann, Rudolf. Emissionsspektrographische Aluminiumbestimmung in Aschen biologischer Materialien. S. 6.

Magnusson, T. s. Siegbahn, Manne.

Maier-Leibnitz, Heinz. Ausbeutemessungen beim Stoß langsamer Elektronen mit Edelgasatomen. S. 499.

Messerschmidt, W. Ionisationsmessungen zum Zusammenhang zwischen Ultrastrahlung und Nova Herculis. S. 42.

Minkowski, R. und Bruck, H. Die Intensitätsverteilung der im Molekularstrahl erzeugten Spektrallinien. S. 274.

— — Die Intensitätsverteilung der roten Cd-Linie im Molekularstrahl bei Anregung durch Elektronenstoß. S. 284.

— — Wahre und scheinbare Breite von Spektrallinien. S. 299.

Mrozowski, S. Über die Hyperfeinstruktur der Banden des Quecksilberhydrids. II. S. 524.

Müller, Ernst, A. W. Untersuchungen im ultraweichen Röntgengebiet. I. Über einen Spektrographen für relative Messungen. S. 763.

—, Fr. und Dürichen, W. Über einen zweistufigen Verstärker für kleine Wechselspannungen mit Diodengleichrichtung im Ausgang. S. 66.

Neugebauer, Th. Über die Elektronenleitung und die Gitterstabilität binärer Kristalle. S. 717.

Norling, Folke. Über die Bandenspektren der ionisierten Halogenwasserstoffe. I. Bromwasserstoffbanden. S. 179.

Oeser, E. Absorptions- und Fluoreszenzuntersuchungen an dampfförmigen Cadmium- und Zinkhalogeniden. S. 699.
Olsson, E. Das Emissionsspektrum des Te_2. S. 215.
Orbán, G. Über das Verhalten des Brechungsindex der Röntgenstrahlen bei streifendem Austritt aus einem Prisma. S. 474.
Popper, K. s. Bondy, H.
Pose, H. Zahl und Reichweite der durch α-Strahlen aus Aluminium und Stickstoff ausgelösten Kernprotonen. S. 84.
Priebsch, Josef A. Versuche über die Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung auf dem Hafelekar (2300 m ü. d. M.). S. 102.
Rausch von Traubenberg, H. s. Eckardt, A.
Reimers, H.-J. s. Füchtbauer, Chr.
Rieche, Hermann. Über die dielektrischen Verluste flüssiger Isolierstoffe. S. 158.
Rupp, E. Mitteilung. S. 801.
Schlechtweg, H. s. Stäblein, F.
Schmidt, Th. s. Schüler, H.
Schnetzler, K. Die Kernprozesse in Lithium bei Beschießung mit α-Strahlen. S. 302.
Schüler, H. und Schmidt, Th. Über die Abweichung des Cassiopeiumatomkerns von der Kugelsymmetrie. S. 265.
Seemann, H. J. Weitere Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit metallischer Mischphasen in tiefer Temperatur (Cu Pt-Legierungen). S. 97.
— Über ein Kriterium für das Auftreten geordneter Atomverteilungen in metallischen Mischkristallreihen. S. 796.
Siegbahn, Manne und Magnusson T. Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. IV. S. 133.
Smoluchowski, R. Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Legierungen. II. Cu Be, Ni O und $AuCu_3$ (statistische und geordnete Phasen). S. 588.
Stäblein, F. und Schlechtweg, H. Über den Entmagnetisierungsfaktor zylindrischer Stäbe. S. 630.
Stegmann, H. Anregung des Stickstoffkerns zur H-Strahlemission durch Polonium-α-Strahlen. S. 72.
Steinhäuser, Albrecht. Die Polarisation der Resonanzstrahlung des Calciums und ihre Beeinflussung durch schwache Magnetfelder. S. 669.
Stierstadt, O. Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. VI. Die acht elektrischen Hauptleitfähigkeiten des Bi-Einkristalls im Magnetfeld. S. 355.
Szymanowski, Wacław. Verbesserte Fluorometermethode zur Messung der Abklingzeiten der Fluoreszenzstrahlung. S. 440.
— Über die Leuchtdauer und das Abklinggesetz der Fluoreszenzstrahlung. S. 450.
— Einfluß der Konzentration der Farbstoffe und der Zähigkeit des Lösungsmittels auf die Fluoreszenzabklingzeit. S. 460.
— Einfluß der Rotation der Moleküle auf die Messungen der Abklingzeit der Fluoreszenzstrahlung. S. 466.
Thoma, Alfred. Die Matrixelemente der Alkalien. S. 539.
Tschikin, W. K. s. Zacharowa, M. I.
Vogtherr, K. Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie. III. S. 227.
Vriend, J. A. de s. Liempt, J. A. M. v.
Weyssenhoff, Jan von. Anschauliches zur Relativitätstheorie. I. Lineare Koordinaten und g_{ik}-Koeffizienten in der speziellen Relativitätstheorie. S. 391.
Woltersdorff, W. s. Czerny, M.
Zacharowa, M. I. und Tschikin, W. K. Kinetik des Zerfalls fester Lösungen Al–Mg. S. 769.

Namenregister zu Band 91 bis 95.

Ackemann, M. Ein neuer Sekundäreffekt der kosmischen Ultrastrahlung **94**, 303; Berichtigung S. 816.

Alam, Md. Sharf. Der elektrische Widerstand des Kobalts im longitudinalen Magnetfeld **93**, 556.

Alichanian, A. I. s. Alichanow, A. I. **93**, 350.

Alichanow, A. I., Alichanian, A. I. und Dželepow, B. S. Eine Untersuchung über die künstliche Radioaktivität **93**, 350.

Alterthum, H., Krebs, K. u. Rompe, R. Über die selbständige Ionisation von Natrium- und Cäsiumdampf an glühenden Wolfram- und Rheniumoberflächen **92**, 1.

Ambrosen, J. Über den aktiven Phosphor und das Energiespektrum seiner β-Strahlen **91**, 43.

Anderson, Thomas F. s. Wulff, Peter **94**, 28.

Apelt, Gerhard. Einfluß von Belastungsgeschwindigkeit und Verdrehungsverformung auf die Zerreißfestigkeit von Glasstäben **91**, 336.

Ardenne, Manfred von. Erwiderung zu den Ausführungen von E. Brüche zu zwei neueren Veröffentlichungen über Elektronen-Optik **92**, 822, 827.

Arkadiew, W. Chemische Fixierung auf Papier der von elektrischen Wellen gegebenen Abbildungen **92**, 194.

Arsenjewa-Heil, A. und Heil, O. Eine neue Methode zur Erzeugung kurzer, ungedämpfter, elektromagnetischer Wellen großer Intensität **95**, 752.

Auer, H. Suszeptibilitätsmessungen an Aluminiummischkristallen **92**, 283.

—, Riedl, E. und Seemann, H. J. Magnetische, elektrische und spektrographische Untersuchungen an Gold-Silberlegierungen **92**, 291.

Auwers, O. v. Bemerkung zum Halleffekt von Kupferoxydul **93**, 90.

Bachem, Ch. und Hiedemann, E. Einige Interferenzversuche mit Ultraschallwellen **91**, 418.

— — Optische Messungen von Ultraschallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten **94**, 68.

Bäcklin, Erik. Absolute Wellenlängenbestimmung der Al $K\alpha_{1,2}$-Linie nach der Plangittermethode **93**, 450.

Baeyer, H. J. v. Anwendung der Koinzidenzmethode auf die Untersuchung von Kernprozessen **95**, 417.

Barnóthy, J. und Forró, M. Bemerkung zur Arbeit von W. Kolhörster: „Höhenstrahlung und Nova Herculis" **94**, 773.

Bartelt, O. Zur Kenntnis des Selen-Funkenspektrums Se II **91**, 444.

— s. Meißner, K. W. **91**, 427.

Barth, Hans. Über das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie $\lambda = 4555$ Å und das Kernmoment der Cäsiumatome **91**, 272.

— Bemerkung zu der vorstehenden Mitteilung von Herrn D. A. Jackson **93**, 813.

Baumgardt, Ludwig. Berichtigung zu dem Artikel: Über die Verallgemeinerung des Michelson-Versuches **91**, 819.

Bausch, K. Untersuchung der Schiebegleitung an Zinneinkristallen **93**, 479.

Bechmann, R. Messung der Schallgeschwindigkeit in anisotropen Medien, insbesondere in Quarz mittels piezoelektrischer Erregung **91**, 670.

Beck, G. s. Mattauch, J. **91**, 370.

Becker, A. und Schaper, Ilsemarie. Temperaturabhängigkeit der totalen Trägerbildung in Luft. II. **91**, 422.

—, G. s. Valentiner, S. **93**, 629, 795.

—, R. Bemerkungen zu der Arbeit von G. Schweikert: „Zur Theorie der Zustandsgleichung. I" **92**, 680, 689.

Běhounek, F. Die Absorption der γ-Strahlen des Radiums in radioaktiven Salzen **92**, 533.

Bergmann, P. s. Wallauschek, R. **94**, 329.

Betz, Hans. Das elektrisch erregte Phosphoreszenzleuchten dünner Schichten von Al_2O_3 in Abhängigkeit von Fremdstoffzusätzen **95**, 189.

— s. Güntherschulze, A. **91**, 70; **92**, 367.

Beutler, H. Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. VII. Das Rubidiumspektrum zwischen 900 und 600 Å aus der Anregung der $(4p)^6$-Schale (Rb I^b). Anhang: Vergleich der Röntgen-Absorption der $(4p)^6$-Schale des Rb im festen Zustande mit dem Rb I^b-Spektrum **91**, 131.

— Über Absorptionsserien von Argon, Krypton und Xenon zu Termen zwischen den beiden Ionisierungsgrenzen $^2P^0_{3/2}$ und $^2P^0_{1/2}$ **93**, 177.

— und Demeter, W. Über die Absorptionsserien des Thallium-Bogenspektrums (Tl I) und ihren Störungsterm $6s\ (6p)^2\ ^4P_{1,2}$ **91**, 143.

— — Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. VIII. Das Thalliumspektrum zwischen 2500 und 1400 Å aus der Anregung der $(6s)^2$-Schale (Tl I^b) **91**, 202.

— — Dasselbe. IX. Das Thalliumspektrum zwischen 900 und 600 Å aus der Anregung der $(5d)^{10}$-Schale (Tl I^c). Anhang: Vergleich des Tl I^c-Spektrums mit den Termen aus der ultraweichen Röntgenstrahlung **91**, 218.

Blaton, J. Quaternionen, Semivektoren und Spinoren **95**, 337.

Blume, Hans. Mathematische Begründung und Entwicklung einer Wahrscheinlichkeitsrechnung mit finiten Kollektiven **92**, 232.

— Zur Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung finiter Kollektive **94**, 192.

Bomke, Hans. Über die Natur der metallischen Bindung **91**, 400.

Bondy, H., Johannsen, G. und Popper, K. Über die relativen Häufigkeiten der Isotope von Kalium und Rubidium **95**, 46.

Brandt, E. Geometrisch-optische und wellentheoretische Methode zur Berechnung der Beugungsintensitäten von Molekularstrahlen an starren Kristalloberflächen **92**, 640.

— O. und Freund, H. Einige Versuche in Kundtschen Röhren mit Schallwellen hoher Frequenz **92**, 385.

— — Über die Aggregation von Aerosolen mittels Schallwellen **94**, 348.

— — Zur Sichtbarmachung stehender Schall- und Ultraschallwellen in Gasen **95**, 415.

Braunbek, Werner. Untersuchungen an Gasentladungen mit einem Elektrolyt als Kathode **91**, 184.

— Erwiderung auf die Bemerkung von A. Klemenc **95**, 800.

Brix, Helmut s. Matossi, Frank **92**, 303.

Broadway, L. F. Molekularstreuung in Gasen **93**, 395.

Broili, H., Glocker, R. und Kiessig, H. Die K_α-Röntgenlinien von Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen **92**, 27.

Bruck, H. s. Minkowski, R. **95**, 274, 284, 299.

Brüche, E. Zu zwei neueren Veröffentlichungen über geometrische Elektronenoptik **92**, 815, 826.

— und Knecht, W. Bemerkung über die Erreichung hoher Auflösungen mit dem elektronenoptischen Immersionsobjektiv **92**, 462.

Bruggeman, D. A. G. Berechnung der elastischen Moduln für die verschiedenen Texturen der regulären Metalle **92**, 561.

Bünger, Walter. Über die Messung sehr kleiner Kapazitätsänderungen **91**, 679.

Câmpan, T. I. Über die Stromverteilung an der Kathode einer Glimmentladung. **91**, 111.

Cartwright, C. Hawley. Über die Empfindlichkeit von Thermosäulen, Mikroradiometern, Radiometern und Bolometern **92**, 153.

Colberg, Rolf. Verwendung und Konstruktion von Drosselspulen zur Messung sehr kleiner Gleichspannungen mit Verstärkern **93**, 507.

Czerny, M., Heins, H. und Woltersdorff, W. Drehplattenmethode zur Messung kleiner Lichtzeigerausschläge. (Ergänzungen) **95**, 262.
Dahl, O. und Pawlek, Fr. Einfluß von Faserstruktur und Magnetfeldabkühlung auf den Magnetisierungsverlauf **94**, 504.
David, E. Spinwechselwirkung mit Austausch bei Alkaliatomen **91**, 289.
Deaglio, R. Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit in dünnen Metallschichten **91**, 657.
Deb, Suresh C. s. Dutta, Arun K. **93**, 127.
Dehlinger, U. Zur Deutung der Hume-Rotheryschen Regel für intermetallische Verbindungen **94**, 231.
Demeter, W. s. Beutler, H. **91**, 143, 202, 218.
Dempster, D. s. Suhrmann, R. **94**, 742.
Derewjankin, S. s. Jacyna, W. **92**, 675; **93**, 278, 348; **94**, 224.
Dingler, Hugo. Nochmals „H. Helmholtz und die Grundlagen der Geometrie" **94**, 674.
Döpel, R. Atomzertrümmerungsversuche mit H und He an leichten Elementen **91**, 796.
Dürichen, W. s. Müller, Fr. **95**, 66.
Duhm, B. Die Diffusion des Wasserstoffs im Palladium **94**, 434. Berichtigung **95**, 801.
Dutta, Arun K. und Deb, Suresh C. Über die spektroskopische Untersuchung der Struktur der Halogenwasserstoffe **93**, 127.
Dželepow, B. S. s. Alichanow, A. I **93**, 350.
Eckardt, A., Gebauer, R. und Rausch von Traubenberg, H. Über die bei der Lithiumzertrümmerung durch Protonen auftretende weiche γ-Strahlung **95**, 210.
Eckstein, L. s. Meißner, K. W. **91**, 427.
Edlén, Bengt. Wellenlängen und Terme zum Fluorspektrum F IV **92**, 19.
— Beitrag zu den Spektren F III, F II und F I **93**, 433.
— Ergänzung zur Analyse der Atomspektren von Sauerstoff **93**, 726.
— Wellenlängentabelle zum Vakuumfunkenspektrum von Fluor **94**, 47.
Engl, J. und Heidtkamp, G. Die Temperaturabhängigkeit der Kegeldruckhärte der Metalle. I. **95**, 30.
Erdélyi, Artur. Bemerkungen zur Ableitung des Snelliusschen Brechungsgesetzes **95**, 115.
— Druckfehlerberichtigung **95**, 698.
Erschow, A. s. Ždanow, V. **94**, 241.
Ertel, Hans. Über die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante **95**, 775.
— und Li, Sjan-zsi. Der Advektionsmechanismus der atmospärischen Druckschwankungen **94**, 662.
Faessler, A. und Küpferle, G. Das relative Reflexionsvermögen einiger Röntgenspektrometerkristalle **93**, 237.
Fahlenbrach, Hermann. Beiträge zur künstlichen Radioaktivität. (Curie-Joliot-Prozesse) **94**, 607.
Farkas, L. und Levy, S. Zur Bemerkung von H. C. Burger und P. H. v. Cittert **93**, 427.
Finkelnburg, W. Bemerkung über die Deutung der kontinuierlichen Spektren von Flammen und Bogenentladungen **93**, 201.
Fleischer, R. und Görlich, P. Über den Einfluß des äußeren Feldes auf den lichtelektrischen Effekt an Cäsiumoxydkathoden **94**, 597.
Flügge, S. Zur Herleitung der Grundgleichungen der Statistik **93**, 804.
— Gibt es ein Neutron der Masse 2? **95**, 312.
— und Krebs, A. Treten Bineutronen bei Kernumwandlungen auf? **95**, 319.
Forró, M. s. Barnóthy, J. **94**, 773.
Frank, L. Über die Berechnung der Dampfdrucke wässeriger Lösungen **94**, 408.
Franz, Walter. Streuung harter Strahlung durch gebundene Elektronen **95**, 652.
Frenkel, M, Die asymptotischen Lösungen der in der Theorie der radioaktiven α-Emission auftretenden Differentialgleichung **95**, 599.
Freund, H. s. Brandt, O. **92**, 385; **94**, 348; **95**, 415.
Fricke, Hans. Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen bei der Spritzentladung **92**, 728.

Fucks, W. Gasentladung mit Fremdstrom aus der Kathode. Die Zündung im Raumladungsfeld **92**, 467.

Füchtbauer, Chr. und Gössler, F. Verschiebung und Verbreiterung hoher Serienglieder des Cäsiums durch Quecksilber und Xenon. Verbreiterung von Kalium durch Argon **93**, 648.

— und Reimers, H.-J. Verbreiterung und Verschiebung der Linien des Cäsiumserienendes durch Krypton **95**, 1.

Fünfer, Erwin s. Geiger, H. **93**, 543.

Fürth, Reinhold und Zuber, Rudolf. Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VI. Die Neukonstruktion eines Mikrodiffusionsapparates zur Diffusionsmessung an ungefärbten und gefärbten Flüssigkeiten **91**, 609.

Galachow, G. s. Ždanow, V. **94**, 241.

Gebauer, R. s. Eckardt, A. **95**, 210.

Geiger, H. und Fünfer, Erwin. Die verschiedenen Strahlenarten im Gesamtbild der kosmischen Ultrastrahlung **93**, 543.

Gerlach, W. und Siebertz, K. Über Edelgas-Quecksilberlampen **91**, 37.

Gerö, L. Über den $A\,^1\Pi$-Zustand des CO **93**, 669.

— Störung und Prädissoziation im $b\,^3\Sigma$-Term des CO-Bandenspektrums **95**, 747.

— s. Schmid, R. **93**, 656; **94**, 386.

Ghosh, J. Über die Einsteinschen Gravitationsgleichungen **94**, 411.

Gibbs, R. C. s. Ruedy, J. E. **94**, 808.

Glaser, Walter. Stationäre Trägheitsfelder in beschleunigten Bezugssystemen **91**, 169.

— Über Raum und Zeit in beliebig bewegten Systemen **92**, 64.

— Zur Theorie des idealen Gases **94**, 317.

— Korpuskel und Lichtquanten **94**, 677.

Glocker, R. s. Broili, H. **92**, 27.

Goedecke, Hans. Die zeitliche Ausbildung der Dielektrizitätskonstante des Seignettesalzes im elektrischen Felde **94**, 574.

Görlich, P. s. Fleischer, R. **94**, 597.

Gössler, F. s. Füchtbauer, Chr. **93**, 648.

Gollnow, H. s. Schüler, H. **93**, 611.

Gombás, Paul. Zur Theorie des Lithiumbromidkristalls mit Berücksichtigung der Polarisationseffekte **92**, 796.

— Ein Näherungsverfahren zur analytischen Berechnung von Wechselwirkungsenergien atomarer Systeme in der Thomas-Fermischen Theorie **93**, 378.

— Über die metallische Bindung **94**, 473.

— Zur Theorie der Alkalimetalle **95**, 687.

— und Neugebauer, Th. Berechnung der Konstanten des HCl-Moleküls **92**, 375.

Gross, B. Zur Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung **92**, 755.

Grossmann, E. und Hiedemann, E. Darstellung der Fresnelschen Beugungserscheinungen mit Wasseroberflächenwellen und Ultraschallwellen **95**, 383.

Grünert, Horst. Die elektrolytische Ventilwirkung in geschmolzenen Salzen **91**, 49.

Grundström, B. Die Bandenspektra des Calciumhydrids. III. **95**, 574.

Gude, Heinrich. Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement **93**, 388.

— Entgegnung zu der Bemerkung von Carl Leiss zu obiger Arbeit **94**, 816.

Güntherschulze, A. Der Ionenmanteleffekt in Gasentladungen **91**, 724.

— und Betz, Hans. Die Elektronenströmung in Isolatoren bei extremen Feldstärken **91**, 70.

— — Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken **92**, 367.

Guntsch, Arnold. Über das ultraviolette Bandenspektrum des Magnesiumhydrids und Magnesiumdeutrids **93**, 534.

Haglund, Philip. Präzisionsmessung des $K\alpha_{1,2}$-Dubletts einiger der leichteren Elemente **94**, 369.

Halla, F. und Nowotny, H. Über den Einfluß der Anodentemperatur auf die Emission von Röntgenstrahlen **92**, 76.

Haxel, O. Die Kernumwandlungen des Stickstoffs durch rasche α-Strahlen **93**, 400.

Hayasi, Takesi. Berichtigung zu der Arbeit: „Zur Theorie der Magnetostriktion“ **91**, 818.

Hedfeld, K. s. Scheib, W. **91**, 792; **93**, 428.

Heidtkamp, G. s. Engl, J. **95**, 30.

Heil, O. s. Arsenjewa-Heil, A. **95**, 752.

Heimer, Alf. Über das Bandenspektrum des Wismuthydrids **95**, 328.

—, Tage. Neue Bandensysteme des Kupferhydrids **95**, 321.

Heins, H. s. Czerny, M. **95**, 262.

Heisenberg, W. Berichtigung zu der Arbeit: „Bemerkungen zur Diracschen Theorie des Positrons“ **92**, 692.

Helbig, Kurt. Photochemische Eigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle. Rotverschiebung der Färbungs-Absorptionsbande durch plastische Verformung **91**, 573.

Hellmann, R. Der Koeffizient der Elektronenionisierung für Stickstoff bei geringem Druck **91**, 556.

— Die Quarzlampe als Ionisator **91**, 569.

Hellmig, Ehrhard. Berechnung optischer Terme mit Hilfe des statistischen Potentials von Fermi **94**, 361.

Henneberg, Walter. Das Potential von Schlitzblende und Lochblende **94**, 22.

Hertz, G. Ein Verfahren zur Trennung von Isotopengemischen durch Diffusion in strömendem Quecksilberdampf **91**, 810.

Herzberg, G., Patat, F. und Spinks, J. W. T. Rotationsschwingungsspektren im photographischen Ultrarot von Molekülen, die das Wasserstoffisotop der Masse 2 enthalten. I. Das C_2HD-Spektrum und der C–C- und C–H-Abstand im Acetylen **92**, 87.

— und Spinks, J. W. T. Über das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens (C_2H_2) **91**, 386.

Herzberger, M. Über ein Dualitätsprinzip in der Optik **91**, 323.

Hess, E. Beitrag zur Kenntnis der elektronenoptischen Immersionslinse **92**, 274.

Hettich, Alfred. Notiz zur Strukturbestimmung nach der Fouriermethode **92**, 528.

Hettner, G., Pohlman, R. und Schumacher, H. J. Die Struktur des Ozonmoleküls und seine Banden im Ultrarot **91**, 372.

Heun, H. s. Wendt, Aug. **93**, 92.

Hiedemann, E. s. Bachem, Ch. **91**, 418; **94**, 68.

— s. Grossmann, E. **95**, 383.

— und Seifen, N. Optischer Nachweis der Oberschwingungen eines Piezoquarzes und der starken Abflachung seiner Resonanzkurve durch Flüssigkeitsdämpfung **91**, 413.

Hilgendorff, H. J. Die Absorptionsspektren von Blausäure, Hydrazin, Äthylen und Ammoniak im Schumann-Gebiet und von Hydrazin im Quarzultraviolett **95**, 781.

Hilgert, Richard. Vergleichende Messungen an Ultra- und γ-Strahlen mit Ionisationskammer und Zählrohr **93**, 589.

Hippel, A. v. Zur Deutung des ultravioletten Absorptionsspektrums der Alkalihalogenid-Kristalle **93**, 86.

Hlučka, Franz. Zusammenhang zwischen Polarisationsrichtung und Selektivität beim äußeren lichtelektrischen Effekt einiger Metalle **92**, 359.

— Untersuchungen über die den äußeren Photoeffekt bestimmende Lichtverteilung **95**, 486.

Hofmann, Rudolf. Beobachtung von Bewegungserscheinungen, die durch elektrische Felder in dielektrischen Flüssigkeiten verursacht werden **92**, 759.

Holst, W. Über die Rotationsstruktur der AlCl-Banden **93**, 55.

Huber, A. Zur Kinetik von Kristallisationsvorgängen **93**, 227.

Hulthén, L. Berechnung von Ionisierungsspannungen aus der Thomas-Fermi-Gleichung mit Diracs Austauschkorrektion **95**, 789.

Hund, F. Vergleich der elektrostatischen Energien einiger Ionengitter **94**, 11.

Hylleraas, Egil A. Zur Konvergenzfrage gewisser Näherungslösungen der „äußeren“ Gleichung des Zweizentrenproblems **93**, 582.

Isser, Gisela und Lustig, Alfred. Untersuchungen über Elektrophotophorese an Antimon **94**, 760.

Jabłoński, A. Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren **94**, 38.

— Eine Theorie der zeitlichen Abklingung des Leuchtens bei polarisierter Fluoreszenz von Farbstofflösungen **95**, 53.

Jackson, D. A. Das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie 4555 Å **93**, 809.

Jacobsen, J. C. Eine Vorrichtung zur Messung schwacher Ionisierungsströme **91**, 167.

Jacyna (Jacyno), Witold. Die Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. I. Der Joule-Thomson-Effekt des Heliums in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur **91**, 349.

— Dasselbe. II. Der Joule-Effekt bei Helium **92**, 204.

— Dasselbe. III. Die spezifischen Wärmen c_v bzw. c_p und die Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten β bzw. α des Heliums **92**, 661.

— Dasselbe. IV. Die thermodynamischen Funktionen des Heliums **93**, 338.

— Dasselbe. V. Kompressibilität des Heliums unterhalb des kritischen Zustandes im Intervall von 4,34° K bis 2,59° K **95**, 246.

— Dasselbe. VI. Das kritische Gebiet bei Helium **95**, 253.

— Dasselbe. VII. Das Boyle-Gebiet bei Helium **95**, 409.

— Dasselbe. VIII. Inversionslinie des Joule-Thomson-Effektes bei Helium **95**, 692.

— Bemerkung über die Gültigkeitsgrenzen des Theorems der präliminaren Auswahl der willkürlichen Funktionen in der thermodynamischen Zustandsgleichung **91**, 353.

— Der ψ_0-Wert auf Grund der neuen Zustandsgleichung **95**, 252.

—, Derewjankin, S., Obnorsky, A. und Parfentjew, T. Berichtigung zu der Arbeit: Zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung **93**, 278.

— — — — Bestätigung des Jacynaschen Auswahltheorems an Helium **92**, 675.

Jacyna (Jacyno), Witold, Derewjankin, S., Obnorsky, A. und Parfentjew, T. Bemerkung zur thermodynamischen Theorie der Zustandsgleichung **93**, 348.

— — — — Das Boyle-Gebiet in der neuen Theorie der Zustandsgleichung **94**, 224.

Jaeckel, R. Versuche mit Neutronen aus Aluminium und Beryllium **91**, 493.

Jaffe, Hans. Eine metallische Verbindung von Lithium mit Ammoniak. Elektrische Leitfähigkeit und galvanomagnetische Effekte **93**, 741.

Jakowlew, K. P. Über die Zertrümmerung des Lithiumatoms durch langsame Protone **93**, 644.

Jánossy, Ludwig s. Kolhörster, Werner **93**, 111.

Jaumann, Johannes und Stipa, Viktor. Eine neue Methode zur Messung der Elektrostriktion von Gasen **91**, 685.

Jehle, Herbert. Zur allgemein-relativistischen Quantenmechanik. II. Kosmologische Quantenerscheinungen **94**, 692.

— Dasselbe. III. Eichinvarianz und Lichtgeschwindigkeit **95**, 243.

Jensen, H. Ergänzung zur Arbeit: Über den Austausch im Thomas-Fermi-Atom **93**, 232.

— Bemerkung zur Arbeit von Herrn G. Steensholt: „Über die Stabilität der Ionengitter" **93**, 236.

Jentzsch, Felix und Steps, Hans. Die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex bei Röntgenstrahlen **91**, 151.

Jodlbauer, Albert. Der dunkle Vorstrom und die Zählrohrwirkung der zylindrischen Entladung bei Atmosphärendruck **92**, 116.

Johannsen, G. s. Bondy, H. **95**, 46.

Johnson, Nils G. Über den Einfluß der chemischen Bindung auf das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett des Siliciums **95**, 93.

Jordan, P. Austauschprobleme und zweite Quantelung **91**, 284.

— Zur Neutrinotheorie des Lichtes **93**, 464.

— Der Zusammenhang der symmetrischen und linearen Gruppen und das Mehrkörperproblem **94**, 531.

Jordan, P. Zur Quantenelektrodynamik. I. Eichinvariante Quantelung **95**, 202.
Kalabuchow, N. Über den Elektronenübergang aus Metallen in Dielektrika **92**, 143.
— Über die Austrittsarbeit der Elektronen aus Metallen in Dielektrika **93**, 702.
Karev, M. W. und Rodionov, S. F. Die Empfindlichkeit von Lichtzählern **92**, 615.
Kiessig, H. Die Linien der *M*-Reihe von Niob bis Silber **95**, 555.
— s. Broili H. **92**, 27.
Kindler, Heinrich s. Matossi, Frank **92**, 312.
Klarmann, H. Umwandlung von Aluminium durch Neutronen **95**, 221.
Klemenc, Alfons. Bemerkung zu der Arbeit von W. Braunbek: „Untersuchungen an Gasentladungen mit einem Elektrolyt als Kathode" **95**, 799.
Kluge, W. Der spektrale Photoeffekt an kompakten Caesiumschichten **93**, 636.
— Beitrag zur „durchsichtigen" Photokathode und deren Eignung für elektronenoptische Systeme **93**, 789.
— Die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit zusammengesetzter Photokathoden bei Variation des Trägermetalles und des Alkalimetalles **95**, 734.
Knauer, Friedrich. Molekularstreuung in Gasen, eine Erwiderung auf die Bemerkung von L. F. Broadway **93**, 397.
Knecht, W. s. Brüche, E. **92**, 462.
Körner, Hermann. Herstellung von Seignettesalzpräparaten zur Erzielung reproduzierbarer Messungen **94**, 801.
Körwien, Hanns. Die Dispersion des Heliums im Grundzustand nach der Wellenmechanik **91**, 1.
Kohler, Max. Magnetische Widerstandsänderung in Metallkristallen **95**, 365.
Kolhörster, Werner. Höhenstrahlung und Nova Herculis **93**, 429.
— und Jánossy, Ludwig. Die Richtungsverteilung koinzidierender Höhenstrahlen in Seehöhe **93**, 111.
Kollath, R. Zur Entstehung von Protonen bei der Beschießung von Palladium mit Elektronen **94**, 397.
Kondratjew, V. und Lauris, A. Induzierte Prädissoziation der Te_2-Moleküle **92**, 741.
Kopfermann, Hans und Rasmussen, Ebbe. Über das Kernmoment des Scandiums **92**, 82.
— — Über das mechanische Moment des Kobaltkernes **94**, 58.
Kossel, W., Loeck, V. und Voges, H. Die Richtungsverteilung der in einem Kristall entstandenen charakteristischen Röntgenstrahlung **94**, 139.
Kratzenstein, Marius. Untersuchungen über die „Wolke" bei Molekularstrahlversuchen **93**, 279.
Krbek, F. v. Wellenmechanik und Kausalität **93**, 123.
— Anfangsgründe der Thermodynamik **94**, 204.
Krebs, K. s. Alterthum, H. **92**, 1.
— s. Flügge, S. **95**, 319.
Kreuchen, Karl Heinz. Messung geringer Lichtintensitäten mit Hilfe von Zählrohren. I. **94**, 549.
Kries, B. und Zeljakoff, N. Über Diffusion der Gase ineinander unter hohem Druck **94**, 134.
Kroemer, H. Untersuchungen von Koronaentladungen mit der Nebelkammer **95**, 647.
Kudar, Hans. Physikalische Grundlagen der Plastik von Hohlspiegelbildern **93**, 473.
Küpferle, G. s. Faessler, A. **93**, 237.
Kuo, Teh-hsin. Berechnung der Strom- und Spannungsverhältnisse eines selbsterregten Parallelwechselrichters **93**, 769.
Lange, Herbert. Die optischen Konstanten von Rhenium und Gallium für die Wellenlängen $\lambda = 589$ mμ und $\lambda = 436$ mμ **94**, 650.
Lauris, A. s. Kondratjew, V. **92**, 741.
Lay, H. Die Fluoreszenzausbeute des *L*-Gebiets **91**, 533.
— Absorptionskoeffizienten von Röntgenstrahlen **91**, 551.
Leiss, Carl. Bemerkungen über die Lichtstärke bei Spektralapparaten, Spektrographen und Monochromatoren **91**, 816.

Leiss, Carl. Bemerkungen zu der Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement", von Heinrich Gude **93**, 814.

— Über einen neuen Vakuummonochromator und Spektrographen mit Quarz- oder Fluoritoptik für das Gebiet von 0,700 μ bis 0,160 μ (Quarz) bzw. 0,700 μ bis 0,130 μ (Fluorit) **95**, 778.

Lenz, W. Berechnung der Beugungsintensitäten von Molekularstrahlen an starren Kristalloberflächen **92**, 631.

Levy, S. s. Farkas, L. **93**, 427.

Li, Sjan-zsi s. Ertel, Hans **94**, 662.

Liempt, J. A. M. v. und Vriend, J. A. de. Die Schmelzzeit dünner Schmelzsicherungen **93**, 100.

— — Ein neues Verfahren zur Prüfung photographischer Momentverschlüsse **95**, 198.

Lindemann, Rudolf. Emissionsspektrographische Aluminiumbestimmung in Aschen biologischer Materialien **95**, 6.

Loeck, V. s. Kossel, W. **94**, 139.

Lotmar, W. Zur Darstellung des Potentialverlaufs bei zweiatomigen Molekülen **93**, 528.

Ludloff, H. Über eine Ableitung der Magnetisierungsfunktion von Ferromagnetika, die im ganzen Temperaturgebiet gültig ist **91**, 742.

Lustig, Alfred s. Isser, Gisela **94**, 760.

Magnusson, T. s. Siegbahn, Manne **95**, 133.

Mahanti, P. C. Das elektrische Moment einwertiger normaler sekundärer und Isoalkohole **94**, 220.

Maier, Eugen. Die Glimmentladung im Gasstrom hoher Geschwindigkeit **93**, 65.

Maier-Leibnitz, Heinz. Ausbeutemessungen beim Stoß langsamer Elektronen mit Edelgasatomen **95**, 499.

Majumdar, R. C. Die Transportphänomene in einem ionisierten Gas **91**, 706.

Mandel, H. Über den möglichen physikalischen Sinn der negativen Energie der Elektronen **93**, 329.

Mangler, Werner. Einfluß der Ziehrichtung auf die Zerreißfestigkeit von gezogenem Plattenglas **93**, 173.

Matossi, Frank. Über die Rayleighsche Streustrahlung in Kristallen **92**, 425.

— und Brix, Helmut. Die Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen. I. Beobachtungen an Flußspat und Kalkspat **92**, 303.

— und Kindler, Heinrich. Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen. II. Beobachtungen an Sulfaten und Glimmern **92**, 312.

Mattauch, J. Zur Systematik der Isotopen **91**, 361. Mit einem Anhang von G. Beck (S. 370).

Maue, A.-W. Die Oberflächenwellen in der Elektronentheorie der Metalle **94**, 717.

Maurer, W. und Wolf, R. Versuche über He-Fluoreszenz und Stoß zweiter Art von angeregten He-Atomen **92**, 100

Mecke, R. s. Timm, B. **94**, 1.

Meißner, K. W. Das Bogenspektrum des Selens. Entgegnung auf die Bemerkung von J. E. Ruedy und R. C. Gibbs **94**, 810.

—, Bartelt, O. und Eckstein, L. Über das Selen-Bogenspektrum Se I **91**, 427.

Mellis, O. s. Straumanis, M. **94**, 184.

Messerschmidt, W. Ionisationsmessungen zum Zusammenhang zwischen Ultrastrahlung und Nova Herculis **95**, 42.

Meyeren, W. v. Ein Beitrag zur elektrischen Aufzehrung von Gasen bei sehr geringen Drucken. II. **91**, 727.

Mie, Kurt. Über Resonanz-Bandenzüge des HD-Wasserstoffs im Gebiet 1650 bis 1000 Å. **91**, 475.

Minkowski, R. Die Intensitätsverteilung in druckverbreiterten Spektrallinien **93**, 731.

— und Bruck, H. Die Intensitätsverteilung der im Molekularstrahl erzeugten Spektrallinien **95**, 274.

— — Die Intensitätsverteitung der roten Cd-Linie im Molekularstrahl bei Anregung durch Elektronenstoß **95**, 284.

— — Wahre und scheinbare Breite von Spektrallinien **95**, 299.

—, Müller, H. G. u. Weber-Schäfer, M. Über die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit der *D*-Linien des Natriums aus absoluten Helligkeits-

messungen, die Dissoziation von Natriumsalzen und die Halbweite der D-Linien in der Leuchtgas-Luftflamme **94**, 145.

Minkowski, R. und Weber-Schäfer, M. Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit $2P - 1S$ des Natriums durch absolute Intensitätsmessungen an Flammen. (Bemerkungen zu einer gleichnamigen Untersuchung von E. F. M. van der Held und L. S. Ornstein) **94**, 172.

Mitra, S. M. Über den Einfluß des K J auf die Polarisation der Fluoreszenz von in Lösung befindlichen Farbstoffen **92**, 61.

— Über die kontinuierliche Bande des Glycerins **92**, 141.

Mönch, G. Voltaspannung und Thermospannung des Cu_2O **91**, 124.

— Zur Theorie des Kristallphotoeffektes **91**, 264.

— und Stühler, R. Beiträge zum Kristallphotoeffekt **91**, 253.

Mohr, O. Der Einfluß der Sauerstoffbeladung auf das elektrische Verhalten der Ventilschichten von W, Ta, Nb **93**, 298.

Mrozowski, S. Absorptionsmessungen in den Bandenspektren der Zn- und Cd-Dämpfe **91**, 600.

— Über die Hyperfeinstruktur der Banden des Quecksilberhydrids. II. **95**, 524.

Müller, Ernst A. W. Untersuchungen im ultraweichen Röntgengebiet. I. Über einen Spektrographen für relative Messungen **95**, 763.

—, Fr. und Dürichen, W. Über einen zweistufigen Verstärker für kleine Wechselspannungen mit Diodengleichrichtung im Ausgang **95**, 66.

—, H. G. s. Minkowski, R. **94**, 145.

Nähring, E. Atomstreuvermögen von Palladium für Kupfer-K-Strahlung **93**, 197.

Nagy, Béla v. Sz. Ein Verfahren zur Gewinnung von Atomformfaktoren **91**, 105.

— Berechnung einiger neuer Atomformfaktoren **94**, 229.

Nakamura, Kiyosi. Untersuchung der Variationen des Elastizitätskoeffizienten der Metallegierung Ni–Fe durch Magnetisierung **94**, 707.

Neugebauer, Th. Zur Theorie der Ionenverfestigung **94**, 655.

— Über die Elektronenleitung und die Gitterstabilität binärer Kristalle **95**, 717.

— s. Gombás, Paul **92**, 375.

Njegovan, V. Worin bestehen die angeblichen Unzulänglichkeiten des Nernstschen Wärmetheorems? **94**, 377.

Norling, Folke. Über die Bandenspektren der ionisierten Halogenwasserstoffe. I. **95**, 179.

Nowotny, H. s. Halla, F. **92**, 76.

Obnorsky, A. s. Jacyna, W. **92**, 675; **93**, 278, 348; **94**, 224.

Oeser, E. Absorptions- und Fluoreszenzuntersuchungen an dampfförmigen Cadmium- und Zinkhalogeniden **95**, 699.

Olsson, E. Das Absorptionsspektrum des NaD **93**, 206; Berichtigung **93**, 816.

— Das Emissionsspektrum des Te_2 **95**, 215.

Orbán, G. Über das Verhalten des Brechungsindex der Röngenstrahlen bei streifendem Austritt aus einem Prisma **95**, 474.

Papapetrou, A. Bemerkungen zur Supraleitung **92**, 513

— Dasselbe. Entgegnung auf vorstehende Notiz von Herrn Schachenmeier **94**, 814.

Parfentjew, T. s. Jacyna, W. **92**, 675; **93**, 278, 348; **94**, 224.

Patat, F. s. Herzberg G. **92**, 87.

Pawlek, Fr. s. Dahl, O. **94**, 504.

Perucca, E. Die Konduktanz dünner Metallschichten und die oberflächliche Leitfähigkeit der Metalle **91**, 660.

Picht, Johannes. Das Huygenssche Prinzip in Anwendung auf Zylinderwellen **91**, 717.

Piña de Rubies, S. Eine neue photometrische Methode in der optischen Spektralanalyse **92**, 228.

Pip, Otto. Über das anodische Verhalten des Thalliums in den Halogenwasserstoffsäuren **91**, 329.

Planck, Max. Zur Theorie der Diffusion von Elektrolyten **93**, 696.
— Zur Theorie der Elektrizitätserregung in Elektrolyten **94**, 469.
Podaschewsky, M. N. Über die photoelektrische Methode zur Bestimmung der Elastizitätsgrenze des Steinsalzkristalles **91**, 97.
Pogány, Béla. Beobachtungen über die Zeeman-Aufspaltungen von Linien des Krypton I-, Argon I- und Xenon I-Spektrums. (II. Mitteilung.) **93**, 364.
Pohlman, R. s. Hettner, G. **91**, 372.
Popper, K. s. Bondy, H. **95**, 46.
Pose, H. Zahl und Reichweite der durch α-Strahlen aus Aluminium und Stickstoff ausgelösten Kernprotonen **95**, 84.
Poser, Edgar. Farbzentren und plastische Verformung von synthetischen Steinsalzkristallen mit Fremdatomen **91**, 593.
Preisach, F. Magnetische Untersuchungen an ausscheidungsfähigen Eisen–Nickel-Legierungen **93**, 245.
— Über die magnetische Nachwirkung **94**, 277.
Priebsch, Josef A. Druckabhängigkeit des Restionisationsstromes in verschiedenen Gasen **93**, 22.
— Versuche über die Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung auf dem Hafelekar (2300 m ü. d. M.) **95**, 102.
Prins, J. A. Bemerkung zu einer Arbeit von F. Jentzsch und H. Steps: „Die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex bei Röntgenstrahlen" **92**, 690.
Purcaru, Ilie C. Beiträge zum Studium über die Natur der oszillierenden Funkenentladung **93**, 315.
Racah, Giulio. Bemerkung zur Arbeit von Herrn Gamow: Empirische Stabilitätsgrenzen von Atomkernen **93**, 704.
Raether, H. Gasentladungen in der Nebelkammer **94**, 567.
Ramsauer, C. Bemerkung zu der Arbeit: „Versuche über die künstlich erzeugten Positronen" von E. Rupp in Berlin-Reinickendorf **93**, 432.
Rao, B. S. Madhava. Über die ein mechanisches System betreffenden Theoreme von Liouville und Stäckel **93**, 320.
Rao, C. S. Siva. Raman-Effekt der in verschiedenen Zuständen befindlichen Oxalsäure **94**, 536.
Rasmussen, Ebbe s. Kopfermann, Hans **92**, 82; **94**, 58.
Rausch von Traubenberg, H. s. Eckardt, A. **95**, 210.
Rave, Walter. Untersuchungen über den Starkeffekt im Molekülspektrum des Stickstoffs, Kohlenoxyds und Wasserstoffs **94**, 72.
Recknagel, A. Die Streuabsorption der Elektronenstrahlen **94**, 356.
Reichenbach, Hans. Bemerkung zu H. Blumes finiter Wahrscheinlichkeitsrechnung **93**, 792.
Reimers, H.-J. s. Füchtbauer, Chr. **95**, 1.
Reinsberg, C. Zur Theorie der Druckverschiebung der Spektrallinien in der Nähe des Serienendes **93**, 416.
Reiss, Karl Hans. Über eine neuartige lichtelektrische Apparatur, speziell zur Untersuchung von Lichtzählern **93**, 411.
Renner, R. Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen **92**, 172.
Requard, F. Ein Vorschlag zur Revision des Kraftbegriffes der Makromechanik. **94**, 544.
Rieche, Hermann. Über die dielektrischen Verluste flüssiger Isolierstoffe **95**, 158.
Riedl, E. s. Auer, H. **92**, 291.
Rodinov, S. F. s. Karev, M. W. **92**, 615.
Rodloff, Günther. Über die Ultraviolettabsorption an Kaliumnitrat, Nitriten und Schwefelkohlenstoff bei tiefen Temperaturen **92**, 511.
Rompe, R. s. Alterthum, H. **92**, 1.
Ruedy, J. E. und Gibbs, R. C. Bemerkung zur Arbeit von K. W. Meißner, O. Bartelt und L. Eckstein: „Über das Selen-Bogenspektrum Se I" **94**, 808.
Rupp, E. Versuche mit künstlich erzeugten Positronen **94**, 485; Bemerkung dazu 278.
— Mitteilung **95**, 801.
Russ, E. Fr. Der Induktionsofen ohne Badbewegung beispielsweise zum Schmelzen von Leichtmetallen **93**, 220.

Rydberg, Ragnar. Über die Neubildung und Dissoziation zweiatomiger Moleküle **92**, 693.
Sandström, Arne. Ein Röntgenspektrometer für Hochvakuum mit Konkavkristall nach Johann (zweite Mitteilung) **92**, 622.
Sanner, V. Hugo. Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet **94**, 523.
Schachenmeier, R. Bemerkungen zur Supraleitung **94**, 812.
— Dasselbe. Antwort auf vorstehende Entgegnung (Papapetrou) **94**, 815.
Schaffernicht, W. Über die Umwandlung von Lichtbildern in Elektronenbilder **93**, 762.
Schallamach, A. s. Suhrmann, R. **91**, 775.
Schaper, Ilsemarie s. Becker, A. **91**, 422.
Scheib, W. und Hedfeld, K. Die Rotationsschwingungsbande der Blausäure bei 10381 Å **91**, 792.
— — Berichtigung dazu **93**, 428.
Schestag, A. s. Seidl, F. **91**, 318.
Schlechtweg, H. s. Stäblein, F. **95**, 630.
Schmellenmeier, Heinz. Studien über die Strahlung der Resonanzlinien der Natriumentladung und die Schaffung einer absoluten Lichteinheit **93**, 705.
Schmid, R. und Gerö, L. Über die $B\,^1\Sigma \rightarrow A\,^1\Pi$- und $C\,^1\Sigma \rightarrow A\,^1\Pi$-Banden des Kohlenoxyds **93**, 656.
— — Über den Zeeman-Effekt der Störungsstellen des $A\,^1\Pi$-Zustandes in CO **94**, 386.
Schmidt, Th. s. Schüler, H. **92**, 148; **94**, 457; **95**, 265.
Schmoller, F. v. Untersuchungen über den Matteucci-Effekt **93**, 35.
— Über unsymmetrische Rechteckschleifen bei zirkularer Magnetisierung **93**, 52.
Schnetzler, K. Die Kernprozesse in Lithium bei Beschießung mit α-Strahlen **95**, 302.
Schoeneck, Hans. Experimentelle Untersuchungen der Schwingungen zylindrischer Einzelkristalle bei hohen elastischen Frequenzen **92**, 390.
Schopper, Erwin. Neubestimmung der elektrischen Elementarladung **93**, 1.
— Bemerkung dazu **94**, 649.
Schüler, H. und Gollnow, H. Über eine lichtstarke Glimmentladungsröhre zur spektroskopischen Untersuchung geringer Substanzmengen **93**, 611.
— und Schmidt, Th. Über eine neue Erscheinung bei den Isotopen des Samariums **92**, 148.
— — Über Abweichungen der Ladungsverteilung des Atomkerns von der Kugelsymmetrie **94**, 457.
— — Über die Abweichung des Cassiopeiumatomkerns von der Kugelsymmetrie **95**, 265.
Schulz, Günther. Zur Theorie des Galtonschen Brettes **92**, 747.
—, H. R. Objektive für Ultrarot **92**, 523.
Schulze, Herbert. Untersuchungen der differentiellen Ionisation einzelner Polonium-α-Teilchen in Luft und der Reichweitestreuung **94**, 104.
—, Rudolf. Experimentelles über den lichtelektrischen Effekt. Teil I: Reihenuntersuchung des äußeren lichtelektrischen Effektes an den Elementen des periodischen Systems **92**, 212.
Schumacher, H. J. s. Hettner, G. **91**, 372.
Schweikert, G. Erwiderungen auf die Bemerkungen von R. Becker zu meiner Arbeit „Zur Theorie der Zustandsgleichung. I." **92**, 683, 689.
Seeliger, R. und Sommermeyer, K. Bemerkung zur Theorie der Kathodenzerstäubung **93**, 692.
Seemann, H. Bedingungen und Grenzen der korrekten Abbildbarkeit mittels Elektronenprojektion. Elektronenbahnen im elektrischen Zylinderfelde eines kristallinisch rauhen Glühdrahtes **92**, 253.
—, H. J. Weitere Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit metallischer Mischphasen in tiefer Temperatur (Cu Pt-Legierungen) **95**, 97.
— Über ein Kriterium für das Auftreten geordneter Atomverteilungen in metallischen Mischkristallen **95**, 796.
— s. Auer, H. **92**, 291.
Seidl, F. (Nach Versuchen in Gemeinschaft mit A. Schestag.) Elektrische Leitfähigkeit von Bernstein bei verschiedenen Drucken **91**, 318.

Seifen, N. s. Hiedemann, E. **91**, 413.
Seljakow, N. Über eine neue Eigenschaft der Strukturanalyse **92**, 543.
Sen-Gupta, A. K. Das Bandenspektrum des Manganoxyds **91**, 471.
—, P. K. Berichtigung zu der Arbeit: Über eine Deutung der Absorptionsspektren der Moleküle **93**, 816.
Siebertz, K. s. Gerlach, W. **91**, 37.
Siegbahn, Manne und Magnusson, T. Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. IV. **95**, 133.
Sitte, Kurt. Untersuchungen über Diffusion in Flüssigkeiten. VII. Über eine Abänderung der Zuberschen Mikrodiffusionsmethode zur Diffusionsmessung bei sehr kleinen Konzentrationen **91**, 617.
— Dasselbe. VIII. Zur Theorie der „Grenzschicht" verdünnter Elektrolytlösungen **91**, 622.
— Dasselbe. IX. Experimente über die gegenseitige Diffusion verdünnter Elektrolytlösungen. II. **91**, 642.
— Dasselbe. X. Theoretische Bemerkungen über die Potentialdifferenzen zwischen einander berührenden, verdünnten Elektrolytlösungen **91**, 651.
— Zur Theorie der Diffusion von Elektrolyten. Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von M. Planck **93**, 698.
Smekal, Adolf. Bemerkungen zu einer Veröffentlichung von A. W. Stepanow **93**, 125.
— Eine neue Translationsbedingung **93**, 166.
Smoluchowski, R. Über die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten von Legierungen. I. γ-Legierungen **94**, 775.
— Dasselbe. II. CuBe, NiO und $AuCu_3$ (statistische und geordnete Phasen) **95**, 588.
Sommermeyer, K. s. Seeliger, R. **93**, 692.
Spinks, J. W. T. s. Herzberg, G. **91**, 386; **92**, 87.
Stäblein, P. und Schlechtweg, H. Über den Entmagnetisierungsfaktor zylindrischer Stäbe **95**, 630.
Steck, Max. Die Massenvariabilität aus der Hypothese von de Broglie **93**, 634.
— Über die Elektronenwellen **94**, 211.
— Weitere Eigenschaften der Elektronenwellen **94**, 489.
Steensholt, Gunnar. Über die Stabilität der Ionengitter **91**, 765.
— Bemerkung über die Polarisierbarkeit des Wasserstoffmoleküls **93**, 620.
— Über die Polarisierbarkeit von H_2^+. **94**, 770.
Stegmann, H. Anregung des Stickstoffkerns zur H-Strahlenemission durch Polonium-α-Strahlen **95**, 72.
Steinhäuser, Albrecht. Die Polarisation der Resonanzstrahlung des Calciums und ihre Beeinflussung durch schwache Magnetfelder **95**, 669.
Stepanow, A. W. Grundlagen der Theorie der praktischen Festigkeit **92**, 42.
Steps, Hans s. Jentzsch, Felix **91**, 151.
Stierstadt, O. Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. V. Die Leitfähigkeitsflächen des Wismutkristalls (2. Teil) **93**, 676.
— — Dasselbe. VI. Die acht elektrischen Hauptleitfähigkeiten des Bi-Einkristalls im Magnetfeld **95**, 355.
Stipa, Viktor s. Jaumann, Johannes **91**, 685.
Straumanis, M. und Mellis, O. Präzisionsaufnahmen nach dem Verfahren von Debye und Scherrer **94**, 184.
Stühler, R. s. Mönch, G. **91**, 253.
Sturm, Berthold. Eine neue Ausführungsform des Geigerschen Spitzenzählers zur Lichtmessung und Beispiele für seine Anwendung **94**, 85.
Suhrmann, R. Bemerkungen zu der Arbeit: „Eine Gerätschaft für genaue Lichtabsorptionsmessungen mittels Prismenspiegelspektrometer und Thermoelement" von Heinrich Gude in Eberswalde **93**, 815.
— und Dempster, D. Über das lichtelektrische Verhalten zusammengesetzter Oberflächenschichten bei tiefen Temperaturen **94**, 742.

Suhrmann, R. und Schallamach, A. Über die Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes reiner und mit Fremdatomen besetzter Metalloberflächen bei tiefen Temperaturen **91**, 775.

Świętosławska, Janina. Beitrag zur Erforschung der Bandenfluoreszenz des Cadmiumdampfes **91**, 354.

Szymanowski, W. Verbesserte Fluorometermethode zur Messung der Abklingzeiten der Fluoreszenzstrahlung **95**, 440.

— Über die Leuchtdauer und das Abklinggesetz der Fluoreszenzstrahlung **95**, 450.

— Einfluß der Konzentration der Farbstoffe und der Zähigkeit des Lösungsmittels auf die Fluoreszenzabklingzeit **95**, 460.

— Einfluß der Rotation der Moleküle auf die Messungen der Abklingzeit der Fluoreszenzstrahlung **95**, 466.

Tammann, G. Die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität des Wassers und seiner KJ-Lösungen von der Temperatur **91**, 410.

Thierbach, Gerhard. Zerreißfestigkeit plastisch verformter Glasstäbe **91**, 344.

Thoma, Alfred. Über die kontinuierliche Absorption bei den Alkalien. **94**, 621.

— Die Matrixelemente der Alkalien **95**, 539.

Tielsch, Herbert. Die Absorption der Ultrastrahlung in verschiedenen Materialien **92**, 589.

Timm, B. und Mecke, R. Untersuchungen zum Raman-Effekt organischer Moleküle. (Die Schwingungsstruktur der Acetylene.) **94**, 1.

Tønsberg, E. s. Vegard, L. **94**, 413.

Trumpy, B. Raman-Effekt und freie Drehbarkeit **93**, 624.

Tschikin, W. K. s. Zacharowa, M. I. **95**, 769.

Upmark, Aug. Elektrische Spitzenwirkungen bei sphärischen Leitern atomarer und subatomarer Größe **91**, 737.

Valentiner, S. und Becker, G. Über Heuslersche Legierungen **93**, 629.

Valentiner, S. und Becker, G. Über das System Nickel—Mangan **93**, 795.

Vegard, L. und Tønsberg, E. Nachthimmellicht und Nordlicht im langwelligen Spektralgebiet **94**, 413.

Voges, H. s. Kossel, W. **94**, 139.

Vogtherr, Karl. Gleichzeitigkeit und Relativitätstheorie **94**, 261, 785; **95**, 227.

Volz, Helmut. Über die Trennschärfe von Zählanordnungen **93**, 539.

Vriend, J. A. de s. Liempt, J. A. M. v. **93**, 100; **95**, 198.

Wallauschek, R. und Bergmann, P. Zur Theorie des Elektronenmikroskops mit Anwendung auf rein magnetische Felder **94**, 329.

Wataghin, Gleb. Über die relativistische Quanten-Elektrodynamik und die Ausstrahlung bei Stößen sehr energiereicher Elektronen **92**, 547.

— Berichtigung **93**, 816.

Weber-Schäfer, M. s. Minkowski, R. **94**, 145, 172.

Weisskopf, V. Über die Polarisation der Elektronen bei der Streuung an Kristallen **93**, 561.

Wendt, Aug. und Heun, H. Eine neue Methode zur quantitativen Emissionsspektralanalyse **93**, 92.

Wentzel, Gregor. Zur Frage der Äquivalenz von Lichtquanten und Korpuskelpaaren **92**, 337.

Werner, Sven. Die Entladungsformen im zylindrischen Zählrohr. II. **92**, 705.

Wessel, W. Über ein klassisches Analogon des Elektronenspins **92**, 407.

Westmeyer, Hans. Bemerkung über die Hyperfeinstruktur der roten Cd-Linie λ 6438 und über Hyperfeinstrukturen bei Sr, Sn und Mg **94**, 590.

Weyer, Ulrich. Felder in der Mechanik. **94**, 496.

Weyssenhoff, Jan von. Anschauliches zur Relativitätstheorie. I. Lineare Koordinaten und g_{ik}-Koeffizienten in der speziellen Relativitätstheorie **95**, 391.

Wiest, P. Mischkristallbildung und Gitterkonstanten bei Silber-Kupfer-Legierungen **94**, 176.

Wirtz, Karl. Querschnittsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit homogener Glasstäbe **93**, 292.

Wolf, R. s. Maurer, W. **92**, 100.

Wolff, Heinz. Richtungsabhängigkeit des Translationsmechanismus von Steinsalzkristallen in höheren Temperaturen **93**, 147.

Wolkow, D. M. Über eine Klasse von Lösungen der Diracschen Gleichung. **94**, 250.

Woltersdorff, Wilhelm. Über die optischen Konstanten dünner Metallschichten im langwelligen Ultrarot. **91**, 230.

— s. Czerny, M. **95**, 262.

Worobjew, A. Über den elektrischen Durchschlag von röntgenisiertem Steinsalz bei Beleuchtung **93**, 269.

Wulff, Peter und Anderson, Thomas F. Ein neues Drehprismenverfahren zur photographischen Ermittlung der Dispersion. 11. Mitteilung über Refraktion und Dispersion von Kristallen **94**, 28.

Zacharowa, M. I. und Tschikin, W. K. Kinetik des Zerfalls fester Lösungen Al–Mg **95**, 769.

Ždanow, V., Erschow, A. und Galachow, G. Berechnung der Energie und der Elastizitätskonstanten einiger heteropolaren Kristalle **94**, 241.

Zeljakoff, N. s. Kries, B. **94**, 134.

Zimmermann, G. Erklärung des Normalgradienten Null der Edelgase durch Diffusion **91**, 767; Berichtigung **92**, 282.

Zirkler, Joh. Studie mit ThC'' **93**, 477.

Zuber, Rudolf s. Fürth, Reinhold **91**, 609.